

**Strahlungsinduzierte Graftpolymerisation von
Acrylaten/Methacrylaten zur Herstellung von
Polymerelektrolytmembranen für Vanadium–
Redox–Flow–Batterien und H₂/O₂
Brennstoffzellen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

M. Sc. Xi Ke

aus Chongqing, V.R. China

genehmigt von der
Fakultät für Natur– und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
20.09.2019

Dekan

Prof. Dr.–Ing. Karl–Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Betreuerin

Prof. Dr. Sabine Beuermann

Gutachter

apl. Prof. Dr.–Ing. Ulrich Kunz

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei Frau Prof. Dr. Sabine Beuermann für die Arbeitsmöglichkeit in ihrem Institut, das Bereitstellen dieses interessanten Themas, die wissenschaftliche Betreuung und die anregenden Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.–Ing. Ulrich Kunz danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Marco Drache danke ich für die hilfreichen Diskussionen und das Lesen der Arbeit.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Frau Cathrin Härter für die Durchsicht der Arbeit bedanken.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie danke ich herzlich für ihre freundliche Unterstützung im Rahmen dieser Doktorarbeit. Insbesondere danke ich Frau Ulrike Koecher und Herrn Martin Schwedes für die Durchführung der TGA–Messungen, Herrn Werner Bischof für die Elementaranalysen, Herrn Werner Mootz, Herrn Dennis Bergmann und Frau Martina Heinz für die technische Hilfe und die Analysen. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Tobias Lück, Frau Yan Ping, Frau Yifei Tu, Frau Yufei Zhang und Herrn Xingyang Liang für die erfolgreiche Vorbereitung einiger Polymermembranen.

Mein spezieller Dank geht dabei an Herrn Dr. Uwe Gohs für die Bestrahlung der Grundfolien in Dresden.

Ganz besonders danke ich meiner Familie, die mich auf meinem Weg durch das Studium begleitet hat.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung und Aufgabestellung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 3 |
| 2.1 Brennstoffzelle | 3 |
| 2.1.1 Funktionsprinzip der Brennstoffzellen | 3 |
| 2.1.2 Wirkungsgrad der Brennstoffzelle | 4 |
| 2.1.3 Typen der Brennstoffzelle | 6 |
| 2.1.4 Protonenaustauschmembran–Brennstoffzelle (PEMFC)..... | 10 |
| 2.2 Vanadium–Redox–Flow–Batterie (VRFB)..... | 20 |
| 2.3 Transport der Protonen durch die PEMs | 23 |
| 2.4 Nafion von Dupont und die alternativen PEMs | 25 |
| 2.5 Synthesestrategie für die Polymerelektrolytmembran (PEM)..... | 29 |
| 3 Experimenteller Teil..... | 33 |
| 3.1 Verwendete Chemikalien | 33 |
| 3.2 Synthese der Protonenaustauschmembran (PEM) | 33 |
| 3.2.1 Vorbereitung der Grundmaterialien | 33 |
| 3.2.2 Pffropfpolymerisation..... | 34 |
| 3.2.3 Funktionalisierung der gepfropften Materialien..... | 35 |
| 3.3 Charakterisierungsmethode | 36 |
| 3.3.1 Pffropfgrad (<i>PG</i>)..... | 36 |
| 3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)..... | 37 |
| 3.3.3 Elementaranalyse (EA) | 37 |
| 3.3.4 Fourier–Transform Infrarotspektroskopie (FTIR)..... | 37 |
| 3.3.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)..... | 38 |
| 3.3.6 Zugdehnungsversuch..... | 38 |
| 3.3.7 Wasseraufnahme (WA) | 38 |
| 3.3.8 Ionenaustauschkapazität (<i>IEC</i>)..... | 39 |
| 3.3.9 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) | 39 |
| 3.3.10 Brennstoffzellenmessung | 41 |
| 3.3.11 Vanadium–Redox–Flow–Batterie–Test | 42 |
| 4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse | 44 |
| 4.1 Herstellung und Charakterisierung der Polymermembran auf Basis von GMA..... | 44 |
| 4.1.1 Homopolymerisation von GMA auf PVDF–Folien | 44 |
| 4.1.2 Copolymerisation von GMA und HEMA auf ETFE–Folien | 52 |
| 4.2 Herstellung und Charakterisierung der Polymermembran auf Basis von AMPS | 69 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.1 Copolymerisation von AMPS und HEMA..... | 70 |
| 4.2.2 Copolymerisation von AMPS und AA..... | 100 |
| 5 Zusammenfassung | 131 |
| 6 Anhang..... | 136 |
| 6.1 Versuchsdaten | 136 |
| 6.2 Abkürzungsverzeichnis | 146 |
| 6.3 Literatur..... | 149 |

1 Einleitung und Aufgabestellung

Mit der allmählichen Erschöpfung fossiler Brennstoffe und einem wachsenden Bewusstsein für den Umweltschutz werden die Forschungen im Bereich der erneuerbaren Energien und der Energiespeicherung vorangetrieben. In den letzten Jahrzehnten wurden die Techniken Brennstoffzelle und Redox-Flow-Batterie (RFB) viel untersucht [1–4]. Im Hinblick auf einen hohen Wirkungsgrad, niedrige Treibhausgasemissionen und einen flexiblen Einsatz wird die mit H_2/O_2 betriebene Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) als Schlüsseltechnologie betrachtet [5,6]. Durch die verstärkte Nutzung erneuerbarer Energiequellen hat die Entwicklung effizienter Energiespeichersysteme in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen.

Als eine Schlüsselkomponente in PEM-Brennstoffzellen und in Redox-Flow-Batterien (RFB) sollte die Polymerelektrolytmembran (PEM) eine hohe Protonenleitfähigkeit, eine gute mechanische Stabilität und einen selektiven Ionentransport aufweisen [7–9]. In den meisten Anwendungen werden bisher Nafion-Membranen der Firma Dupont eingesetzt. Auf der Suche nach alternativen Membranmaterialien werden verschiedene Synthesemethoden verfolgt. Eine davon ist die strahlungsinduzierte Aktivierung der Polymerfilme und die anschließende Pfropfcopolymerisation darauf.

In dieser Arbeit wird die Herstellung der PEMs mit verschiedenen Monomeren gezeigt. Dabei spielen zwei Monomere Glycidylmethacrylat (GMA) und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) eine wichtige Rolle. GMA ist wegen seiner Epoxidgruppen sehr reaktiv und kann in einem weiteren Schritt leicht sulfoniert werden. AMPS beinhaltet bereits die Sulfonsäuregruppe in der chemischen Struktur. Aufgrund der eingeschränkten mechanischen Stabilität von PGMA und der geringen

Pfropfung von PAMPS auf dem Basismaterial, werden Comonomere von GMA bzw. AMPS berücksichtigt, damit unterschiedliche Copolymer-Systeme für die Vorbereitung der PEMs untersucht werden können.

Im Allgemeinen gibt es drei Stufen der PEM-Synthese. Erstens werden kommerzielle Fluorpolymerfilme, z. B. Poly(ethylen-*alt*-tetrafluorethylen) (ETFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) durch die Elektronenstrahlbehandlung aktiviert, sodass die Radikale auf der Folie entstehen. Zweitens wird die Pfropfcopolymerisation mit funktionellen Monomeren, wie GMA und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) durchgeführt. Ein Crossover-Effekt in der VRFB-Messung beschreibt eine Bewegung der Vanadiumionen durch die PEM, dadurch wird die Batteriekapazität verringert. Um den Crossover-Effekt der Vanadiumionen im VRFB-Test zu reduzieren und die mechanische Stabilität der PEM zu verbessern, werden die Polymerisationen von GMA und HEMA in Gegenwart von Vernetzern durchgeführt. Zum Schluss werden die funktionellen Gruppen sulfoniert, um die endgültige PEM zu erhalten. Alternativ kann die Copolymerisation mit Monomeren, welche bereits Säuregruppen besitzen, wie AMPS und Acrylsäure (AA) durchgeführt werden. Damit wird der Sulfonierungsschritt vermieden.

Die Auswirkungen der Reaktionsbedingungen, wie der Bestrahlungsdosis der Folie, der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur, sowie der eingesetzten Komponenten auf den Pfropfprozess werden angesprochen. Die elektrische Leistung der resultierenden Membranen wird durch die elektrochemische Impedanz Spektroskopie, sowie in Brennstoffzellen- und VRFB-Tests bewertet.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Brennstoffzelle

Das Prinzip der Brennstoffzellen-Technologie lässt sich bis ins Jahr 1838 zurückverfolgen, als der deutsch-schweizerische Wissenschaftler Christian Schoenbein entdeckte, dass es möglich war, Strom durch die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu erzeugen [10]. Basierend auf dieser Arbeit wurden 1840 die ersten Experimente zur Brennstoffzelle von Sir William Grove, einem englischen Wissenschaftler, durchgeführt [11]. Erste praktischen Anwendungen von Brennstoffzellen fanden in den 1960er Jahren im Rahmen der Weltraummission von National Aeronautics and Space Administration (NASA) statt, um die Detektoren, Satelliten und Raumkapseln mit Strom zu versorgen. Seitdem werden Brennstoffzellen in der Industrie, im Wohnungswesen, im Transportwesen usw. als Basis- oder Notstromversorgung verwendet.

2.1.1 Funktionsprinzip der Brennstoffzellen

Als ein „Energiewandler“ wandelt die Brennstoffzelle die chemische Energie in elektrische Energie durch eine chemische Reaktion um. Wie in einer Batterie findet die Reaktion in der Brennstoffzelle an den Elektroden statt, um einen Gleichstrom zu erzeugen. Batterien erzeugen den Strom durch elektrochemische Reaktionen, bei denen die Materialien bereits in den Batterien enthalten sind. Aus diesem Grund ist eine Batterie entladen, wenn die chemischen Reaktionen abgelaufen sind. Für wiederaufladbare Batterien können die elektrochemischen Reaktionen auch in umgekehrter Reihenfolge ablaufen, wenn ein externer Strom anliegt, dabei wird die Batterie wieder aufgeladen. Im Gegensatz dazu ist die elektrische Energie in der Brennstoffzelle nicht nach der Batterie gespeichert, deswegen ist eine konstante Versorgung mit dem Brennstoff (Wasserstoff, Methan bzw.

Erdgas) und dem Oxidationsmittel (Sauerstoff oder Luft) erforderlich. In Abbildung 1 wird die Funktionsweise der Brennstoffzelle dargestellt.

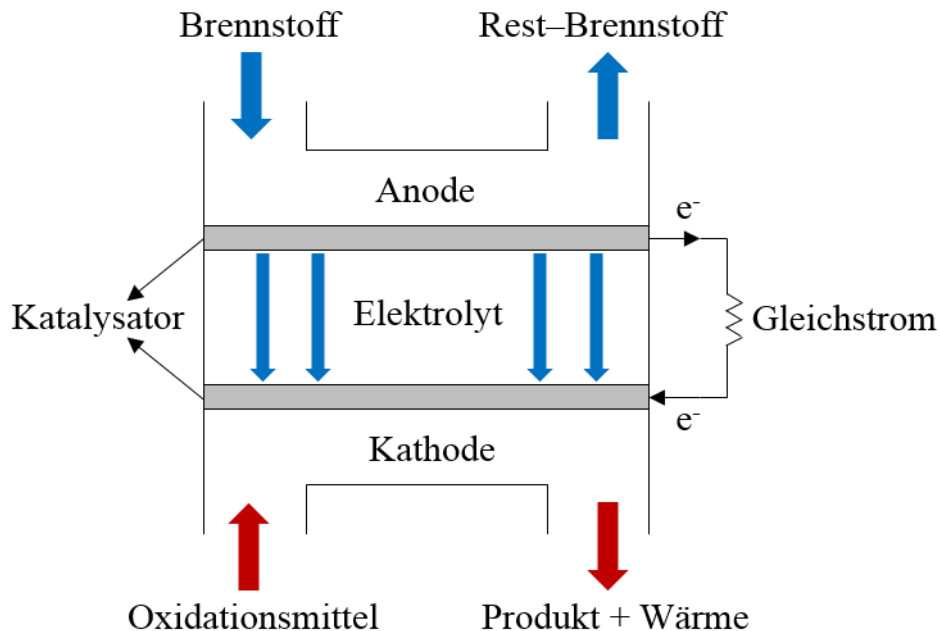


Abb. 1: Schematische Darstellung der Funktion der Brennstoffzelle.

Es gibt viele Arten von Brennstoffzellen, die jedoch auf ähnliche Weise funktionieren. Ihre Struktur besteht wesentlich aus einem ionenleitenden Elektrolyten und zwei Elektroden, die durch den Elektrolyten getrennt sind. Bei einer Brennstoffzellenmessung tritt der Brennstoff an einer Elektrode im System ein, während das Oxidationsmittel an der anderen Elektrode eindringt. Die gebildeten Ionen wandern durch den Elektrolyten und die Redoxreaktion findet ohne Verbrennung an beiden Elektroden statt.

2.1.2 Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

Die Untersuchung der theoretischen maximalen Effizienz ist eine vereinfachte Methode zur Veranschaulichung der Effizienz von Energieumwandlungsgeräten [12]. Der Wirkungsgrad eines

Energieumwandlungsgerätes ist definiert als der Quotient zwischen dem Nutzenergieertrag und dem Energieeintrag. Das Optimum an Effizienz für die Wärmekraftmaschinen, wie Dampf- und Gasturbinen wird als Carnot-Prozess bezeichnet. Wenn die maximale Temperatur der Wärmekraftmaschine T_1 ist und das erwärmte Fluid bei der Temperatur T_2 (üblich mehr als 290 K) freigesetzt wird, lässt sich die Energieausbeute einer Wärmekraftmaschine (η_{Carnot}) beim Carnot-Prozess, wie in Gleichung 1 ermitteln.

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

Beispielsweise für eine Dampfturbine, die bei 400 °C betrieben wird und Wasser durch einen Kondensator bei 50 °C wieder kondensiert, beträgt ihr Wirkungsgrad unter idealen Bedingungen vom Carnotzyklus 52%. Der Rest 48% geht mit der Kühlung verloren. Die praktische Effizienz ist jedoch immer niedriger als dieser theoretisch berechnete Maximalwert.

Dagegen wird in einer Brennstoffzelle die chemische Energie von Wasserstoff und Sauerstoff ohne Verbrennung direkt in elektrische Energie umgewandelt, daher ist der Wirkungsgrad nicht durch den Carnot-Kreisprozess begrenzt. Für eine Brennstoffzelle mit Wasserstoff als Brennstoff sind die erzeugte elektrische Energie und Wärme auch die nutzbare Energie. Werden Volumen- und Druckänderungen nicht berücksichtigt, entspricht die Enthalpie des Wasserstoffs (nämlich die freie Gibbs-Energie) dem Energieeintrag. Falls die Gibbs-Energie komplett in elektrische Energie umgewandelt werden kann, hat die Brennstoffzelle einen theoretischen thermodynamischen Wirkungsgrad unter Verwendung des Brennwertes von Wasserstoff von 83% [13]. Dies entspricht einem

Zellpotential von 1,23 V. In einer Brennstoffzelle wird dieser Wert wesentlich durch drei Faktoren beeinflusst. Zuerst ist eine Überspannung im Brennstoffzellenprozess nötig, damit die Reaktionen schnell genug ablaufen können. Zweitens verliert der Ladungsträger Energie wegen Wärme oder Widerstandverlusten, wenn er durch die Medien fließt. Zusätzlich ist der Massetransport ungenügend. In der Praxis beträgt das maximale Zellpotential einer Wasserstoffbrennstoffzelle zwischen 0,95 – 1,0 V. Unter elektrischer Last ist der Energieverlust aufgrund des Widerstands signifikant und das tatsächliche Zellpotential liegt zwischen 0,6 und 0,7 V. Der tatsächliche Wirkungsgrad liegt bei 50% [14].

2.1.3 Typen der Brennstoffzelle

Neben den praktischen Herstellungs- und Materialkosten stehen zwei grundlegende technische Probleme vor der Verwendung der Brennstoffzelle [15]. Eine ist die langsame Reaktionsrate in diesem System, besonders die Reduktion von Sauerstoff, die zu geringen Strom- und Leistungsniveaus führt. Die andere ist die Tatsache, dass Wasserstoff kein leicht verfügbarer Kraftstoff ist. Zur Lösung der Probleme werden viele Brennstoffzellentypen entwickelt. Es gibt immer wichtige Unterschiede wie die Arbeitstemperatur, der Brennstoff, sowie der eingesetzte Elektrolyt zwischen den verschiedenen Brennstoffzellen, können sie jedoch üblich nach der Art des verwendeten Elektrolyten [16] wie folgend klassifiziert werden.

Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Der Elektrolyt einer PEM-Brennstoffzelle ist eine protonenleitende Polymermembran. Eigentlich wird die PEM-Brennstoffzelle je nach der Arbeitstemperatur in die Niedertemperatur-PEMFC (NT-PEMFC, 50 bis 110 °C) [17] und die Hochtemperatur-PEMFC (HT-PEMFC, 160 bis

200 °C) [18] unterteilt. Trotzdem die NT-PEMFC eine optimale Betriebstemperatur von ca. 80 °C hat, funktioniert dieser Brennstoffzellentyp auch gut bei Raumtemperatur. Ebenfalls kann dieser Brennstoffzellen-Typ eine beträchtliche Anzahl von Ein- und Ausschaltvorgängen mit einer hohen Leistungsdichte standhalten. Daher eignet sie sich besonders für die mobile Stromversorgung von Transportfahrzeugen. Da die PEMFC mit einer relativ niedrigen Betriebstemperatur läuft, ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion an der Kathode nach wie vor eine große Herausforderung in der Forschung und Entwicklung der PEM-Brennstoffzellen. Dafür ist die Anwendung eines Katalysators, wie Platin nötig. Das teure Metall Platin ist der bevorzugte Katalysator. Mit den Materialverbesserungen werden momentan geringere Mengen von diesem Metall verbraucht. Folglich trägt das Platin in modernen PEMFC-Konstruktionen relativ wenig zu den Gesamtkosten des Brennstoffzellensystems bei. Eine Variante der PEM-Brennstoffzelle ist die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC), wobei Methanol in flüssiger Form statt Wasserstoff als Brennstoff verwendet wird. Dies ist auch der einzige Unterschied zwischen die beiden Technologien.

Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

Die alkalische Brennstoffzelle (AFC) verwendet eine stark alkalische Lösung, wie KOH oder NaOH als Elektrolyt, um Ionen zwischen den Elektroden zu leiten. Die Betriebstemperatur einer AFC ist normalerweise unter 120 °C mit der Elektrolyt-Konzentration von 35 bis 50%. Mit konzentrierter basischer Lösung von 85% kann die AFC auch bei mehr als 250 °C arbeiten [19]. Im Gegensatz zur PEMFC werden die Ionen mittels Hydroxid-Ionen als Leiter in der AFC transportiert. Zum Bereitstellen einer möglichst großen Oberfläche der Reaktion werden poröse Elektroden in

diesem Brennstoffzellentyp eingesetzt. Wie in einer PEMFC wird die Oberfläche der Elektroden mit dem Katalysator beschichtet. Neben Platin kann auch ein breiter Bereich von Elektrokatalysatoren wie Nickel, Metalloxide und Spinnelle verwendet werden. Im Vergleich zur PEMFC ist die AFC anfällig für die Vergiftung durch CO_2 . CO_2 reagiert mit der OH-Gruppe in der basischen Elektrolytlösung und Carbonat fällt aus. Die Verstopfung der porösen Elektroden würde zum Leistungsabfall der Brennstoffzelle führen. Deswegen sollte entweder CO_2 -freie Luft oder reiner Sauerstoff für diesen Brennstoffzellentyp verwendet werden. Mit einer Betriebstemperatur von 60 bis 80 °C ist die alkalische Brennstoffzelle schnell betriebsbereit. Ihre Leistungsdichte ist jedoch viel niedriger als die von PEMFC, was diese in Bezug auf die Verwendung in Kraftfahrzeugen unattraktiver macht. Sie ist jedoch der kostengünstigste Typ von Brennstoffzelle und kann daher in kleiner stationären Stromerzeugungsanlage eingesetzt werden.

Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)

In einer Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) wird 100% konzentrierte Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet, der normalerweise in einer Siliziumkarbidmatrix vorliegt. Die hohe Konzentration der Säure minimiert den Wasserdampfdruck. Daher ist das Wassermanagement in der PAFC im Gegensatz zu PEMFC nicht schwierig. In der PAFC lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit mittels der porösen Elektroden, dem Platinkatalysator und einer mäßig hohen Temperatur (160 bis 200 °C) auf ein vernünftiges Maß steigern. Die katalytischen Reaktionen an den Elektroden für die PAFC und die PEMFC sind ganz gleich. Im Vergleich zu der PEMFC, besonders die NT-PEMFC, würde die Betriebstemperatur bei einer PAFC bis 200 °C erreichen. Dies bringt eine schnelle

Reaktionsgeschwindigkeit und eine gute CO-Toleranz von etwa 1 Vol.-% [20] für die PAFC mit.

Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)

Der Elektrolyt in einer MCFC ist ein geschmolzenes Carbonat, im Allgemeinen eine Carbonatmischung der Alkalimetalle Li, K, Na, Cs, die in einer keramischen Matrix von LiAlO_2 gebunden sind. Mit einer hohen Arbeitstemperatur zwischen 600 und 700 °C nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu, damit die MCFC eine hohe Energieeffizienz zeigt. Die hohe Temperatur ist auch der Grund für die Nutzung von Nickel statt des Edelmetalls Platin als Katalysator in dieser Technik [21,22]. Aber die Verwendung des flüssigen Elektrolyten unter Hochtemperatur ist wegen der Korrosions- und Leckageerscheinungen problematisch [23–25], was die Lebensdauer der Brennstoffzelle verringert.

Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) ist eine Art der Energiewandlung mit hoher Effizienz und hoher Leistung. Die SOFC zeichnet eine verschmutzungsfreie Festkörperstruktur und eine breite Anpassungsfähigkeit an eine Vielzahl von Brennstoffen wie H_2 , Methanol usw. ohne die Verwendung von Edelmetallen als Katalysator aus. Der Elektrolyt in dieser Brennstoffzelle ist ein festes, nicht poröses Metalloxid, üblicherweise Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) mit einer Ionenleitfähigkeit von mindestens $0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [26, 27]. Die Ionenleitung in einer SOFC findet in der Form als Sauerstoffionen bei einer sehr hohen Temperatur zwischen 600 bis 1000 °C statt [26]. Sowohl die Auswahl des Elektrolyten als auch das Erreichen der hohen Arbeitstemperatur spielen eine wichtige Rolle für die erfolgreiche Anwendung der Technik. Derzeit wird die

Mitteltemperatur–Festoxidbrennstoffzelle mit einer Arbeitstemperatur von etwa 800 °C [28,29] entwickelt. In einigen Ländern arbeiten Wissenschaftler auch intensiv an der Entwicklung der SOFCs für niedrige Temperaturen, die bei weniger als 600 °C [30–32] betrieben werden können. Die weitere Reduzierung der Betriebstemperatur ermöglicht die praktische Anwendung von SOFC.

2.1.4 Protonenaustauschmembran–Brennstoffzelle (PEMFC)

Die PEMFC ist aufgrund ihrer hohen Effizienz, der niedrigen Betriebstemperatur, der hohen Leistungsdichte und des schnellen Starts ein vielversprechender Kandidat als emissionsfreie Energiequelle für Transport– und Kraft–Wärme–Kopplungsanwendungen. In einer PEMFC wird eine feste Polymerelektrolytmembran als Elektrolyt mit Wasserstoff und Luft oder reinem Sauerstoff als Reaktionsgase verwendet. Eine einzelne Zelle der PEMFC lässt sich aus einer Membran–Elektroden–Einheiten (MEA) und zwei Strömungsfeldplatten (Bipolarplatten) zusammensetzen.

In Abbildung 2 wird die Funktionsweise einer PEMFC veranschaulicht. Im Verlauf der Brennstoffzellenmessung wird das Brenngas Wasserstoff an der Anode eingeführt. Der Wasserstoff wandert durch die Gasdiffusionsschicht (GDL) zur mit Katalysator beschichteten Gasdiffusionselektrode (GDE), wobei der Wasserstoff in Protonen gespalten wird. Die gebildeten Protonen gehen durch die Polymerelektrolytmembran, welche nur für Protonen durchlässig ist und reagieren mit dem Oxidationsmittel Luft oder Sauerstoff an der Kathode. Gleichzeitig werden die negativ geladenen Elektronen durch einen externen Kreislauf zur Kathode transportiert. Wärme und Wasser sind die Reaktionsprodukte für diesen Prozess.

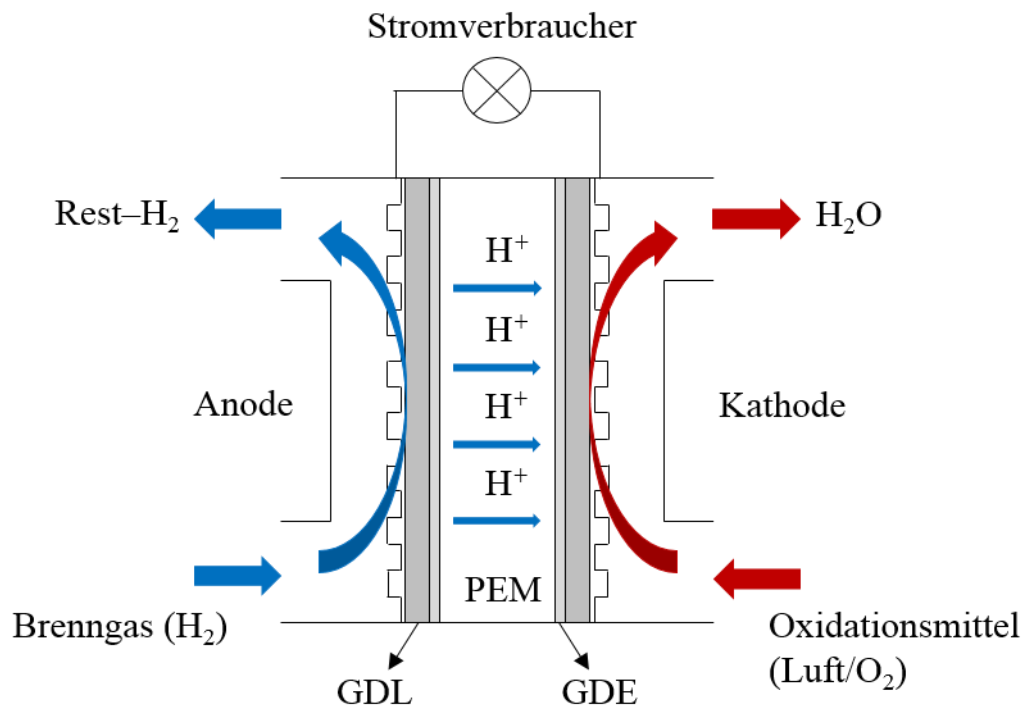


Abb. 2: Funktionsweise einer H_2/O_2 Brennstoffzelle.

Membran–Elektroden–Einheit (MEA)

Als Schlüsselkomponente spielt die Membran–Elektroden–Einheit (MEA) in einer Brennstoffzelle eine wichtige Rolle. Eine typische MEA besteht aus einer Polymerelektrolytmembran (PEM), zwei Katalysatorschichten und zwei Gasdiffusionsschichten (GDL). Die Katalysatorschichten befinden sich normalerweise auf der Oberfläche der GDLs. Solche mit dem Katalysator beschichtete GDLs nennt man Gasdiffusionselektroden (GDE). So wird eine MEA mit dieser Konfiguration als „5–layer MEA“ bezeichnet. Eine alternative Version dafür wird als „3–layer MEA“ oder CCM (catalyst coated membrane) genannt [33]. Diese Struktur enthält nur die PEM und zwei Katalysatorschichten ohne die GDLs. In diesem Fall wird die PEM mit dem Katalysator auf beiden Seiten beschichtet.

Gasdiffusionsschicht (GDL)

Die GDL wird immer in der PEMFC und der Direktmethanolbrennstoffzelle eingesetzt. Sie wird typischerweise aus Kohlefasern in räumlicher Vorzugsrichtung mit einer mikroporösen Schicht (MPL) gebildet. Die glatte MPL liefert eine große Oberfläche für die Katalysatorbeschichtung und einen guten Kontakt mit der PEM. Die GDL hat hydrophile Bereiche und hydrophobe Bereiche (durch Teflon). Dadurch wird ein Gegenstromstofftransport erreicht, z.B. an der Sauerstoffseite wird O_2 durch die hydrophoben Bereiche zum Katalysator transportiert und gebildete Wärme durch die hydrophilen Bereiche (Ruß) aus der MEA nach außen. Die GDLs helfen auch bei der gleichmäßigen Verteilung der Reaktanden und dem Wassermanagement in der Brennstoffzelle. Aus der chemischen Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff bildet sich Wasser. Um den Wassergehalt der PEM zu erhalten und das Fluten der Elektroden mit Wasser zu vermeiden, sollte das Wasser in der PEM nicht austreten, während die Reaktionswärme aus der Zelle geht. Das Trocknen der Polymermembran muss vermieden werden. Deshalb wird häufig Polytetrafluorethylen (PTFE) in der MPL als Bindemittel oder eine PTFE-Beschichtung auf der MPL zur Herstellung der GDL verwendet. Üblicherweise beträgt der Anteil von PTFE 5 bis 30 Gew.-% [34]. Dadurch werden die hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften der GDL gesteuert. Sonst stellen die GDLs ebenfalls eine mechanische Unterstützung der PEM dar und leiten die Wärme und die Elektrizität im System.

Katalysator

Als Reaktionsort ist die Katalysatorschicht eine Kernkomponente der Gasdiffusionselektrode (GDE). In einer PEMFC wandern die Protonen durch den Elektrolyten und die Elektronen durch elektrisch leitfähige

Feststoffe. Die Katalysatorteilchen sollen daher sowohl mit den elektronisch als auch mit den protonenleitenden Materialien in Kontakt stehen. Dabei bildet der Katalysator eine Dreiphasengrenze zwischen den Reaktionsgasen, dem Elektrolyten (PEM) und dem Elektronenleiter (GDL/GDE). Dieser Prozess wird in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

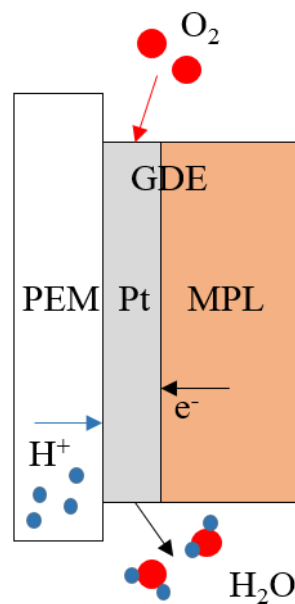


Abb. 3: Dreiphasengrenze zwischen dem Reaktanden, dem Elektrolyten und dem Elektronenleiter.

Zur Katalyse der chemischen Vorgänge einer PEMFC basiert der Katalysator derzeit auf Platin (Pt/C) [35], dieser ist sowohl an der Kathode als auch an der Anode erforderlich. Ein Durchbruch bei der Verwendung des Katalysators wurde in den späten 1980er Jahren erreicht. Die Platinbeladung wurde von etwa $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (wie in Gemini–Weltraumflügen von NASA) auf $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ oder weniger reduziert. Zwei Hauptgründe sind dafür verantwortlich. Die hohe spezifische Oberfläche ermöglicht eine Verringerung der Partikelgröße für den Katalysator von 30 \AA statt $100\text{--}200$

Å. Durch Imprägnieren des Protonenleiters wird die Dreiphasengrenze in der GDE erweitert, dadurch erfolgt die Verwendung des Katalysators ähnlich wie in einer Brennstoffzelle mit einem flüssigen Elektrolyten (wie Phosphorsäure Brennstoffzelle). In den späten 1990er Jahren wurde eine weitere Reduktion des Platingehaltes mit der Technikweiterentwicklung erreicht. Dazu braucht man ungefähr $0,05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die Anode und $0,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die Kathode. [36] Die Korrosion des Kohlenstoff-Trägermaterials kann es zu einer Auflösung oder zur Agglomeration des Katalysators führen [37]. Je nach Potenzial der Metallpaare kommt es zu einer unterschiedlichen Metallauflösung oder Neubildung des Katalysators. Da die elektrochemische Oberfläche abnimmt, wird die Größe der Katalysatoranteile vergrößert [38]. Dieses führt zur Verschlechterung der Katalysatoraktivität. Eine hohe Haltbarkeit und eine gute Katalysatoraktivität sind der Schlüssel zur Lösung dieses Problems. Pt-Legierungskatalysatoren wie Pt-Co und Pt-Cr-Ni [39] sind wegen ihrer besseren Aktivität und Stabilität im Vergleich zum herkömmlichen Pt/C zu bevorzugen.

Bipolarplatte

Genau wie bei Batterien erfolgt der Aufbau eines Brennstoffzellenstapels durch einen schichtweisen Aufbau von Einzelzellen, um eine höhere Spannung und Leistung zu erreichen. Die Leistungsabgabe eines bestimmten Stapels hängt von seiner Größe ab. Mit der Erhöhung der Zellenanzahl nimmt die Spannung zu, während die Vergrößerung der aktiven Oberfläche zu einem Anstieg des Stroms führt. In einem Brennstoffzellenstapel werden die Bipolarplatte und die MEA abwechselnd gestapelt (siehe Abb. 4). Zwischen jeder Komponente ist ein Abdichtelement eingebettet und die Endplatten werden durch Schrauben befestigt. Als ein wesentlicher Teil des

Stapels besitzen die Bipolarplatten etwa 80% des Gesamtgewichts und 45% [40] der Stapelkosten im System. Sie sind dafür ausgelegt, viele Funktionen auszuführen. Wenn der Stapel arbeitet, werden Wasserstoff und Sauerstoff jeweils am Einlass eingeleitet und durch den Hauptkanal des Stapelgases auf die Bipolarplatten jeder einzelnen Zelle verteilt. Die Bipolarplatten weisen einen weiteren Strömungskanal für Reaktionsgase auf, um eine geeignete Druckverteilung über die ganze aktive Fläche der MEA aufrechtzuerhalten. Gleichzeitig bewegen sich die Elektronen mit Hilfe der Bipolarplatten von einer Anode zu ihrer benachbarten Kathode in einer Elementarzelle. Zudem übertragen die Bipolarplatten die Reaktionswärme vom aktiven Bereich zum Kühlmittel und stellen die Kühlmittelströmungswege bereit. Daher sollen die Materialien zur Herstellung der Bipolarplatte unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften haben, die sich auf jede Funktion beziehen.

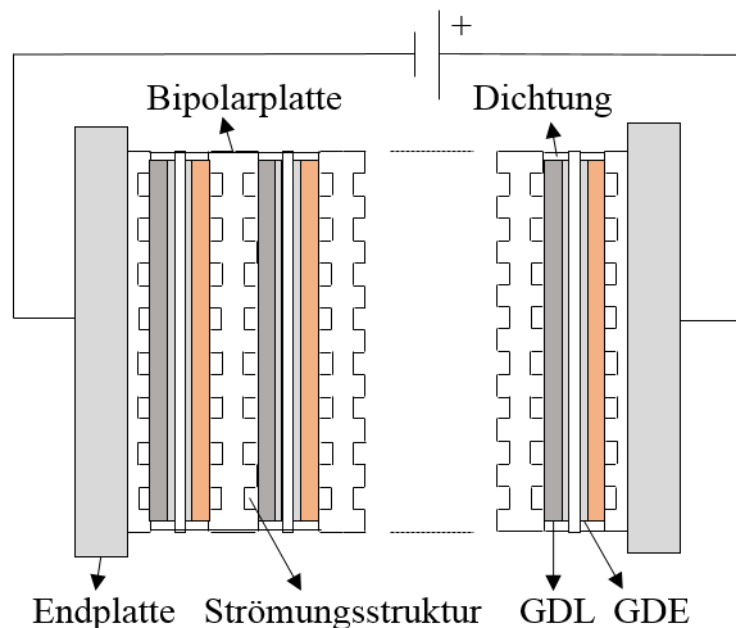


Abb. 4: Bipolarplatte in einem Brennstoffzellenstaple.

Ein beliebtes Material dafür ist Graphit. Graphit weist eine ausgezeichnete chemische Stabilität auf und bietet sich daher sehr gut für Brennstoffzellen an. Es enthält auch einen niedrigen Widerstand, was sehr wichtig für die Leistung des elektrochemischen Prozesses ist. Aber wegen der hohen Kosten, geringer mechanischer Festigkeit und der Notwendigkeit einer Bearbeitung zur Bildung der Strömungskanäle [41] werden immer Alternativen für Graphit gesucht. Metallbleche sind potentielle Kandidaten. Sie sind leicht zu verformen und zeigen ausgezeichnete Eigenschaften wie die mechanische Stabilität, die elektrische Leitfähigkeit, sowie eine gute Wärmeleitfähigkeit. Metalle sind jedoch sehr empfindlich gegen den pH-Wert in der Arbeitsumgebung. Da entweder die korrodierte Metallschicht oder die aufgelösten Metallionen zu einer Verringerung der Leistung in der Zelle führen können, sind heutzutage wesentlich zwei Arten von Metallplatten Schwerpunkte von Untersuchungen. Eine davon ist Edelstahl. Es wurde bereits viele Tests durchgeführt, ob bei der niedrigen Korrosionsrate von Edelstahl dienen im Brennstoffzellensystem über tausend Stunden stabil sein kann [42–44]. Anstatt von Edelstahl können auch behandelte Metalle wie Aluminium, Titan und Nickel [45] mit einer Beschichtung (Kohlenstoffbasis oder Metallbasis [46]) verwendet werden. Zudem werden heutzutage aus Polymer und Graphit bestehende Bipolarplatten untersucht [47–50]. Diese Technik ist schon auf dem Markt erhältlich.

Nieder- und Hochtemperatur Polymerelektrolytmembran

Wie im Abschnitt 2.1.3 beschrieben, wird die PEMFC nach der Betriebstemperatur in NT-PEMFC und HT-PEMFC unterteilt. In der NT-PEMFC werden überwiegend Materialien auf Basis von Perfluorsulfonsäure (PFSA) eingesetzt. Die Säuregruppe dient zusammen

mit Wasser als Protonenleiter. Weil die Leistung dieser PEMs entscheidend vom Wassergehalt abhängt, sollte das Austrocknen der Polymermembran oder eine zu starke Befeuchtung im System vermieden werden. Dies wird normalerweise durch ein Wassermanagement erreicht. Typische kommerzielle Membranen für NT-PEMFC sind Nafion[®] (Dupont) [51] und die nachfolgenden Produkte, wie Flemion[®] (Asahi Glass) [52], Hyflon[®] (Solvay S.A.) [53], DoW[®] (DoW) [54], Aciplex[®] (Asahi Chemical) [55] und BAM3G[®] (Ballard) [56]. In Bezug auf die Zellkomponenten ist die HT-PEMFC nicht viel anders als die NT-PEMFC aufgebaut. Der Hauptunterschied ist der eingesetzte Elektrolyt, nämlich die Polymermembran. Die Entwicklungen der HT-PEM für die Anwendung bei einer erhöhten Temperatur von mehr als 100 °C lassen sich wesentlich in drei Gruppen einteilen [57]. Diese sind zum einen die mit SiO₂ oder TiO₂ [58] modifizierte Perfluorsulfonsäure (PFSA)-Membran, zum anderen die sulfonierte polyaromatische Polymere und Verbundmembranen, wie Polyetherehterketon (PEEK), SPEEK und Polybenzimidazole (PBI) [59] und zuletzt die Säure-Base-Polymermembran, wie mit Phosphorsäure dotierte PBI [60]. Mit der Phosphorsäure als Protonenleiter funktioniert die PEM für die HT-PEMFC auch gut bei einer erhöhten Betriebstemperatur ohne Befeuchtung. Aktuell dient Platin als Katalysator für fast alle PEMFC. Der Platin-Katalysator ist sehr empfindlich gegen CO und schwefelhaltige Spezies. Bereits bei einer CO Konzentration von 20–50 ppm ist der Vergiftungseffekt des Platinkatalysators stark. Deswegen wird die LT-PEMFC normalerweise mit sehr reinem Wasserstoff betrieben. Es ist bekannt, dass die Adsorption von CO an Platin mit einer hohen negativen Entropie verbunden ist, welche bei niedriger Temperatur stark begünstigt wird [61]. Die Erhöhung der Betriebstemperatur ist die effektivste Methode, um die CO-Toleranz der PEMFC zu verbessern, und ist daher von hoher technologischer Bedeutung [62]. Die CO-Toleranz von auf Platin

basierenden Katalysatoren nimmt zum Beispiel bei 130 °C auf 1000 ppm zu [57]. Bei 160 °C, die typische Betriebstemperatur der HT-PEMFC, hat sogar ein Prozent CO in den meisten Fällen kein Einfluss auf das System. Mit steigender Temperatur erhöht sich auch die Toleranz gegenüber Schwefelverbindungen, besonders deutlich gegen Schwefelwasserstoff [63].

Anwendung der PEMFC

Die PEMFC wurde erstmals in den 1960er Jahren für den Einsatz im ersten bemannten Raumfahrzeug der NASA Gemini entwickelt. Jedoch war diese Technik durch die geringe Haltbarkeit der PEM auf weniger als zwei Wochen, sowie eine niedrige Leistungsdichte der PEM von knapp 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ begrenzt. Damit wurde die PEMFC in den nachfolgenden Weltraumprogrammen (Apollo, Shuttle) nicht weiter verwendet [64].

In den 70er Jahren entwickelte DuPont die Nafion Membran aus Perfluorsulfonsäure und Tetrafluorethylen. Diese weist eine gute thermische Stabilität und Säurebeständigkeit, statt der ursprünglich eingesetzten PEM, die auf Polystyrolsulfonsäure beruht auf. Damit wird mit der Nafion Membran in der PEMFC eine hohe Leistungsdichte von mehr als 400 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ und eine Lebensdauer bis über zehntausend Stunden erreicht [65]. Gleichzeitig mit der Entwicklung der Verarbeitungstechnologie für die Graphit-Bipolarplatte, der Optimierung der Gasströmungskanäle und der Systemintegration wurde die Leistung der PEMFC weiter verbessert.

Als eine portable Stromversorgung weist die PEMFC ein geringes Gewicht mit einer langen Lebensdauer auf. Eine Reihe von Unternehmen hat diese Technik weiter erforscht und entwickelt. Die eingesetzten Brennstoffe dafür sind Wasserstoff (Horizon Fuel Cell Technologies in Singapur und Intelligent Energy in United Kingdom), Methanol (SFC Energy in Deutschland) oder NaSi (myFC in Schweden) [66]. Jedoch ist die PEMFC

als portable Stromversorgung sehr teuer, fast zehnmal so hoch wie bei einer Lithiumbatterie. Deswegen wird sie derzeit nur für militärische Operationen oder für besondere Anlässe, wie Camping verwendet.

Aufgrund der kurzen Ansprechzeit und der hohen Leistung wird die PEMFC als mobile Stromversorgung mittlerweile umfangreich verwendet. Im Jahr 2002 setzte Siemens PEMFC–Stapel auf den U–Booten der neuen Klasse 212 A [67] der deutschen Marine ein. 2003 wurde die PEMFC erfolgreich in unbemannten Flugzeugen der amerikanischen Firma AeroVironment [68] verwendet. Wegen der hohen Kosten der PEMFC ist ihre Anwendung im U–Boot und in der Luftfahrt derzeit noch auf den militärischen Einsatz beschränkt. Auf Basis der umweltfreundlichen Endprodukte, der schnellen Kraftstoffnachfüllung und der großen Reichweite ist die PEMFC im Automobilbereich wettbewerbsfähig. 1994 produzierte Mercedes–Benz das erste Brennstoffzellenauto der Welt „Necar“ [69]. Anschließend begannen viele andere Automobilunternehmen mit der Erforschung der PEMFC. Mit der Zeit haben die Einsatzbereiche der PEMFC allmählich zugenommen. Die Technik wird momentan in PEMFC–Autos, PEMFC–Gabelstapler, PEMFC–Busse und PEMFC–Eisenbahnverkehr eingesetzt. Beispiele sind der „Tucson“ von Hyundai und der „Mirai“ von Toyota. Diese sind das Ergebnis jahrelanger Forschung und Entwicklung. Die Firma Hyundai brachte im Februar 2013 das Wasserstoff–Brennstoffzellenfahrzeug „Tucson“ mit einer Batterieleistung von 100 kW und einer Reichweite von 426 km auf den Markt [70]. Im Dezember 2014 wurde das PEMFC–Fahrzeug „Mirai“ von Toyota [71] vorgestellt. Dieses Auto zeigt eine Generatorleistung von bis zu 114 kW und eine Reichweite von 550 km. Es braucht nur 10 s um von 0 bis auf 100 km/h zu beschleunigen und 3 min um zu tanken. Diese Parameter entsprechen denen fossil betriebener Fahrzeuge.

2.2 Vanadium–Redox–Flow–Batterie (VRFB)

Die Sicherheit der Energieversorgung ist immer eine der größten Herausforderungen. Zurzeit wird ein erheblicher Teil unserer Energie aus fossilen Brennstoffen gewonnen und ist daher eine endliche Ressource. Statt dem Verbrennen von fossilen Brennstoffen erhöht sich das Interesse an grüner und nachhaltiger Energie. Mit der kontinuierlichen Zunahme der Verwendung von alternativen Energiequellen soll eine größere Menge des Stroms, der beispielsweise in Solar- oder Windparks erzeugt wird, bereitgestellt werden. Das heißt, um eine kontinuierliche Energieversorgung für den Endverbraucher sicherzustellen, muss der Strom während der Überproduktion gespeichert und während der Spitzenbetriebszeiten wieder freigegeben werden. Unter verschiedenen großmaßstäbigen Technologien zur Energiespeicherung gelten die Redox–Flow–Batterien (RFB) aufgrund ihrer Modulbauweise und ihrer schneller Ansprechzeit [72] als eine der besten Optionen für die Speicherung von Strom im Megawattbereich.

Eine RFB ist ein elektrochemisches System, wobei die Oxidation und die Reduktion zwischen zwei aktiven Materialien stattfinden. Diese chemischen Vorgänge bilden ein Redoxsystem auf der Oberfläche der Elektroden. Die Elektrolyten einer RFB liegen in separaten Tanks und fließen beim Bedarf mit Hilfe von Pumpen oder manchmal der Schwerkraft in den Stapel. Das Prinzip des RFB–Systems wurde zuerst im Jahr 1949 von W. Kangro von der Technischen Universität Braunschweig patentiert [73,74]. Ein Fe/Cr System wurde damals entwickelt, das $\text{Fe}^{3+/2+}$ und $\text{Cr}^{3+/2+}$ als Elektrolyten verwendet. In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Typen entwickelt. Neben der Eisen–Chrom–RFB stehen auch die Polysulfid–Brom–RFB, die Metall–Brom–RFB und Vanadium–RFB zur Verfügung [75]. Im Vergleich zu herkömmlichen Batterien haben die RFBs ein paar Vorteile, wie das unabhängige Strom- und Kapazitätsdesign, eine hohe

Energieumwandlungseffizient und die schnelle Ansprechzeit. Aber Aufgrund der niedrigen Energiedichte werden die RFBs nicht für mobile Anwendungen in Betracht gezogen. Eine der Herausforderungen für Redox–Flow–Batterien ist die Kreuzkontamination von Elektrolyten (Crossover) mit verschiedenen Elementen, was die Kosten für die Elektrolytregeneration belastet. Daher wird das gleiche Element in verschiedenen Oxidationsstufen als Redox–Paare in Anwendung einer RFB bevorzugt.

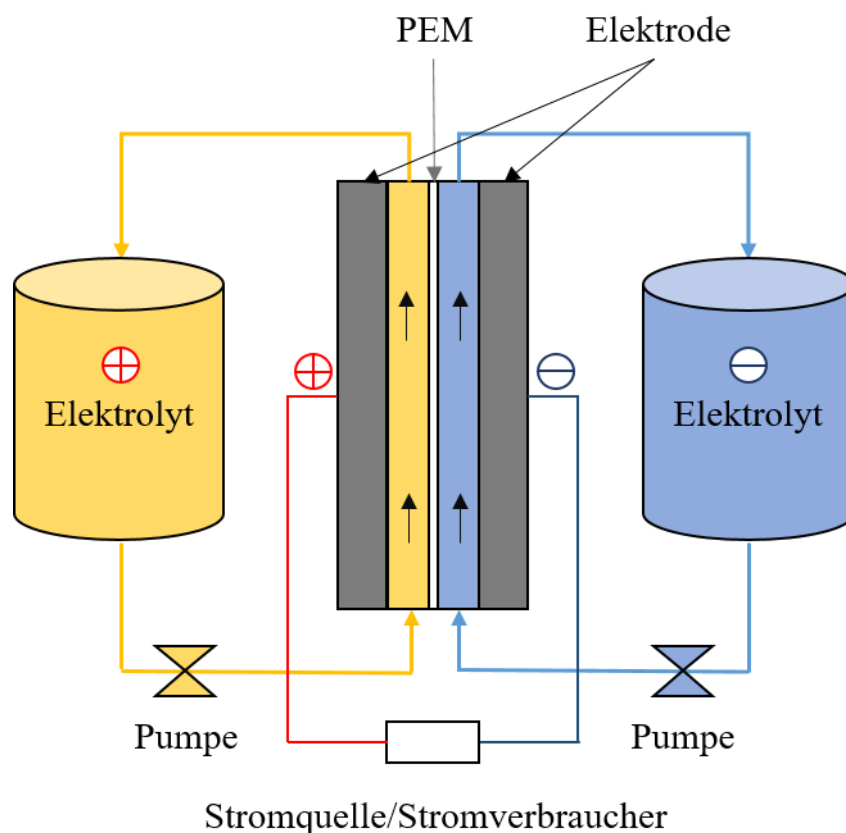


Abb. 5: Darstellung der Vanadium–Redox–Flow–Batterie.

In den 1980er Jahren an der University of New South Wales wurde die Vanadium–Redox–Flow–Batterie (VRFB) von Maria Skyllas–Kazacos und ihren Mitarbeitern entwickelt [76–78], welche heutzutage die kommerziell erfolgreichste RFB ist. Eine RFB mit Vanadium–Lösungen in beiden

Halbzellen bietet die folgenden Vorteile [79]: 1) Der Elektrolyt kann nach einer Kontamination wie der Crossover-Effekt der Ionen durch die PEM leicht regeneriert werden; 2) Die elektrochemische Reversibilität von Vanadium-Redox-Paaren ermöglicht eine hohe Energieeffizienz des Systems; (3) Das Element Vanadium kommt natürlicherweise in etwa 65 verschiedenen Mineralien und fossilen Lagerstätten vor, was eine vielversprechende kommerzielle Perspektive darstellt.

Die schematische Darstellung einer VRFB wird in Abbildung 5 gezeigt. In einer VRFB wird die chemische Energie mit unterschiedlichen Oxidationsstufen in den Vanadiumionen gespeichert. Die Vanadiumionen befinden sich in einem Schwefelsäure-Elektrolyten. In jeder Halbzelle wird der Elektrolyt durch eine externe Pumpe in den Batteriekörper transportiert. Als Separator wird hier eine Polymerelektrolytmembran (PEM) verwendet. Die Elektrolytlösung fließt zur Oberfläche der Elektrode und reagiert dort elektrochemisch. Der gebildete Strom wird durch die Bipolarplatten gesammelt und geleitet, sodass die in den Elektrolyten gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Der Elektrolyt an der positiven Seite besteht aus V^{4+} - und V^{5+} -Ionenlösungen, welche als Oxide als VO^{2+} und VO_2^+ vorliegen. In dem negativen Elektrolyttank stehen V^{2+} - und V^{3+} -Ionenlösungen zur Verfügung. Die reversible Reaktion bietet die Möglichkeit, dass die Batterie mehrmals geladen, entladen und wieder aufgeladen werden kann. Die maximale Konzentration der Vanadiumionen in den Elektrolyten beträgt normalerweise 2 M oder weniger in Schwefelsäure [80–82]. Diese Konzentration entspricht einer Energiedichte von ca. 25 Wh/kg [83]. Die 2 M Lösung ist sowohl limitiert durch die Löslichkeitsgrenze für V^{2+} , V^{3+} sowie V^{4+} in Schwefelsäure bei Temperaturen unter 15 °C, als auch durch die Stabilität der V^{5+} -Ionen bei Temperaturen über 40 °C [84–86].

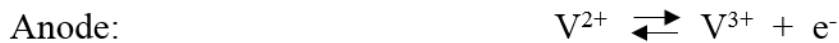
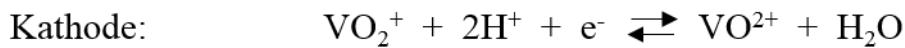


Abb. 6: Chemische Reaktionen in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie.

Die chemischen Gleichungen der VRFB sind in Abbildung 6 dargestellt. Die verschiedenen Farben der Ionen in den Gleichungen entsprechen dabei den Farben der Ionen in der VRFB.

Nach mehr als 20 Jahren Forschung und Entwicklung ist die VRFB-Technologie ausgereift. In Japan entwickelten sich rasch Vanadium-Batterien für die Überproduktion der Kraftwerke und die Speicherung der Windenergie. Bislang wurden die meisten Feldversuche und Demonstrationen der VRFB von Sumitomo Electric Industries (SEI, Japan) durchgeführt. Darunter ist die größte RFB ein 4MW/6 MWh Batteriesystem, das im Subaru-Windpark auf der japanischen Insel Hokkaido installiert wurde [87]. Bei diesen Demonstrationen wurde eine Gesamtenergieeffizienz von bis zu 80% berichtet und eine Lebensdauer von über 12000 Zyklen wurde für ein System mit dem 20 kW Stackmodul von SEI erreicht [88].

2.3 Transport der Protonen durch die PEMs

Traditionell werden die Ionenaustauschmembranen je nach der Art, der an den Membranen angeordneten funktionellen Gruppen in Kationenaustauscher- und Anionenaustauscher-Membranen unterteilt.

Kationenaustauscher-Membranen enthalten negativ geladene Gruppen, wie $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$. Für Anionenaustauscher-

Membranen stehen positiv geladene Gruppen, wie $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ zu Verfügung [12]. Damit erfolgt der Durchgang der Protonen bzw. der OH^- zwischen den Elektroden.

Die Funktion der Polymerelektrolytmembran (PEM) in der Brennstoffzelle oder in der VRFB besteht darin, die an der Anode erzeugten Protonen an die Kathode weiterzuleiten. Dafür sind die in Abbildung 7 gezeigten Mechanismen bekannt.

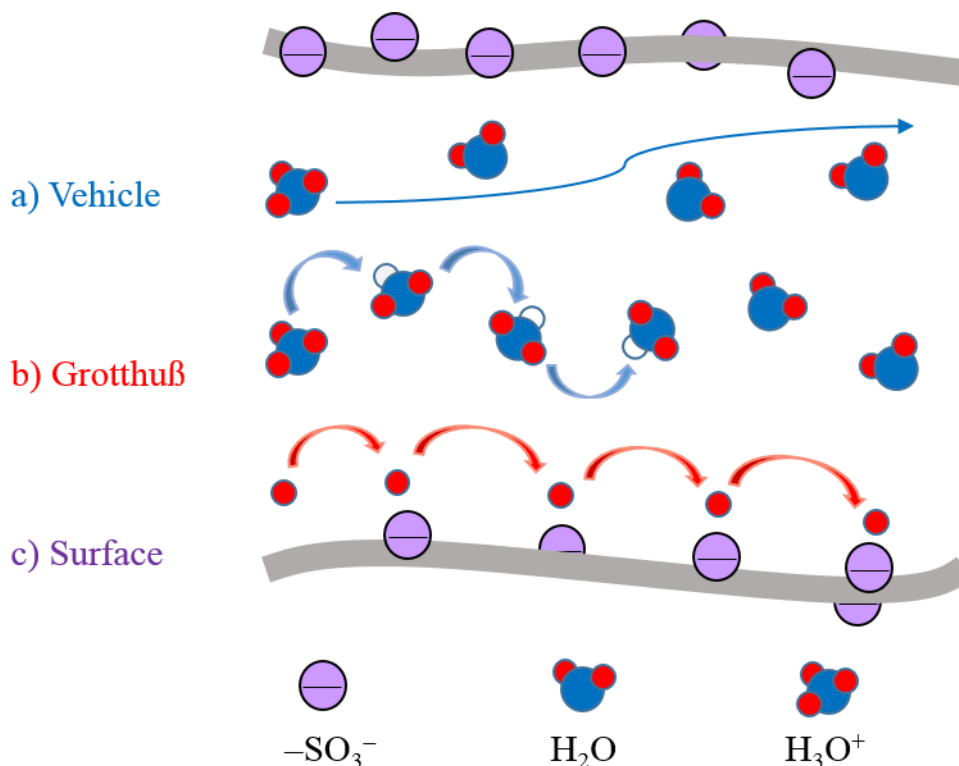


Abb. 7: Mechanismen der Protonenleitung in fluorierten Polymermembran.

Vehicle-Mechanismus

Im Vehicel-Mechanismus sind die Protonen mit einem „Vehicel“, wie Wasser verbunden. Es sind das Hydronium- (H_3O^+), Zundel- (H_5O_2^+) und Eigen-Kation (H_9O_4^+) usw. [89,90] bekannt. Dies werden als Ganzes (Proton + Wassermolekül) transportiert.

Grotthuss–Mechanismus

Eine andere Möglichkeit der Protonenleitung ist die dynamische Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen, auch strukturelle Diffusion genannt. Dabei springen die Ladungen der Protonen von einem Wassermolekül zum nächsten durch die Bildung und den Bruch von Wasserstoffbrücken [91–93].

Surface–Mechanismus

In fluorierten PEMs mit Sulfonsäuregruppen wird ein zusätzlicher Oberflächenmechanismus beobachtet. Dabei springen die Protonen von einer Anioneneinheit zu einer Anderen, d.h. die Protonen werden entlang der Reihe von funktionellen Gruppen, wie Sulfonsäuregruppen an den Wänden hydrophiler Kanäle geleitet [94,95]. Dieses Transportmodell hat jedoch eine hohe Aktivierungsenergie [96]. In Systemen mit relativ hohem Wassergehalt ist es wahrscheinlicher, dass der Vehikel– und der Grotthuss–Mechanismus eine dominierende Rolle spielen. Dagegen wird der Oberflächenmechanismus mit abnehmendem Wassergehalt immer wichtiger [97].

2.4 Nafion von Dupont und die alternativen PEMs

Nafion ist der Markenname für das sulfonierte Fluorkohlenstoffpolymer, das in den späten 1960s–Jahren von Dupont aus Teflon entwickelt wurde [98]. Die Struktur des Polymers wird in Abbildung 8 illustriert. Basierend auf der geringen Größe und der hohen Elektronegativität des Fluoratoms zeigt die Hauptkette von Nafion eine starke C–F Bindung mit einer geringen Polarisierbarkeit. Neben der Thermostabilität und der chemischen Inertheit zeigt Nafion auch eine gute Protonenleitfähigkeit [99–101] mittels der Sulfonsäuregruppen an den Seitenketten. Trotz der erfolgreichen

Verwendung und Entwicklung verschiedener PEMs, sowohl Kationenaustausch- [102–105] als auch Anionenaustausch-Membranen [106–109] für Anwendungen im VRFB-System und in der Brennstoffzelle wird Nafion jedoch sehr oft als Polymermembran eingesetzt. In aktuellen kommerziellen Systemen und den meisten Forschungsanlagen wird jedoch vorwiegend Nafion für die beiden Techniken verwendet [110,111]. Typischerweise wird es als Nafion 11x oder N11x bezeichnet, wobei x die Dicke der Membran mal 25,4 µm anzeigt [112].

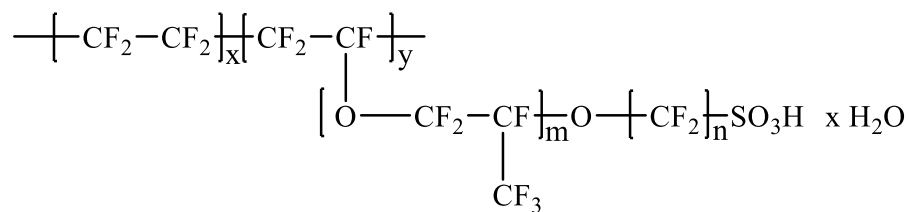


Abb. 8 Chemische Struktur von Nafion.

Nafion hat jedoch einen technischen Nachteil. Der Produktionsprozess ist relativ kompliziert und kostspielig. Zur Herstellung von Nafion erfolgt zuerst die Bildung des Nafion-Derivates durch die Copolymerisation von Tetrafluorethylen (TFE) und einem Derivat eines Perfluor(alkylvinylethers) mit Sulfonylsäurefluorid. Das resultierende Produkt wird anschließend zu Folien extrudiert, mit heißer basischer Lösung hydrolysiert und schlussendlich durch Säurebehandlung protoniert [113–116]. Die hohen Kosten für die Nafion Membran entsprechen 10–15% der Gesamtkosten des Batteriesystems, dieses entspricht 41% der Kosten eines VRFB-Zellenstapels [117]. Es ist der Grund dafür, dass die VRFB noch nicht weit verbreitet ist. Außerdem wird ein hoher Crossover-Effekt von Nafion [109] im VRFB-System beobachtet. Dieser Effekt beschreibt den unerwünschten Transport von Wasser und Vanadiumionen durch die Polymermembran von

einer Elektrolytseite zur anderen. Der Crossover-Effekt führt zu einer Verringerung der Kapazität und der Coulomb Effizienz der Batterie [118–120]. Gleichzeitig erhöht sich die Häufigkeit des erforderlichen Elektrolytausgleichs nach der Messung. Ein weiterer Nachteil ist der hohe Innenwiderstand von Nafion im Batterie- und Brennstoffzellentest [121]. Dafür ist vermutlich die perfluorierte Hauptkette verantwortlich. Deswegen ergeben sich zwei Hauptforschungsrichtungen bei der Synthese der PEMs: 1) modifizierte Nafion-Membranen wie Nafion/SiO₂ [122], Nafion/SPEEK [109], Nafion/PEI [123] usw. zur Verbesserung der Leistung von Nafion; 2) preisgünstige Alternativen für Nafion mit guten Eigenschaften. Dafür wird die Pfropfung der funktionellen Gruppen durch die Bestrahlung untersucht. In diesem Prozess werden die kommerziellen Membranen z.B. Poly(ethylen-*alt*-tetrafluorethylen) ETFE [124,125], Poly(tetrafluorethylen-*alt*-hexafluorpropylen) FEP [126], Polyethylen (PE) [127], PVDF [128,129] usw. als Grundmaterialien benutzt.

Diese Membranen werden mit γ - [130,131] oder β -Strahlung behandelt [132,133] und anschließend findet die Polymerisation in Anwesenheit von Monomeren auf der aktiven Membran statt. Als Monomere werden häufig Styrol und Methacrylate benutzt. Die Phenylgruppe von Styrol bietet sich für die PEM an, auf Grund ihrer mechanischen Stabilität und der leichten Sulfonierbarkeit. Gubler et al. aus dem Paul Scherrer Institut haben verschiedene PEMs aus der Copolymerisation von Styrol und seiner Comonomere, wie Methacrylnitril (MAN), Methylmethacrylat (MMA) [134], sowie Glycidylmethacrylat (GMA) [135] mit ETFE als Grundfolie untersucht. In ihrer Forschung, um den Crossover-Effekt der Elektrolyten in der VRFB zu verringern oder sogar zu vermeiden, wird die PEM für die Anwendung der VRFB als bifunktionelle Polymermembran hergestellt [136]. Das heißt, nicht nur die Säuregruppen, sondern auch positiv geladene

Stickstoffionen sind für solche Membranen nötig. Damit wird die Permeabilität der Membran gegen die Vanadiumionen verbessert. Beispielsweise erfolgt die Synthese einer bifunktionellen PEM durch die Sulfonierung von Styrol und die Aminierung von Nitrilen [137].

An der TU Clausthal wurde ebenfalls an der Synthese der PEM geforscht. Für die HT-PEMFC werden die synthetisierten Membranen in zwei Teile, nämlich basische- und neutrale Membran unterteilt. Zur Vorbereitung der basischen Membran wird zuerst die Pfropfpolymerisation der Monomere auf die Grundfolie durchgeführt, danach folgt die Aminierung der funktionellen Gruppe, um die Amingruppen auf der PEM einzuführen. Mit anschließender Dotierung von Phosphorsäure bildet sich die HT-PEM. Daher wird die Fähigkeit der funktionellen Gruppe zur Aminierung für die Auswahl der Monomere berücksichtigt, z. B. die Epoxidgruppe von GMA und die -CHO von *N*-Vinylformamid [138,139]. Zur Verbesserung der Eigenschaften der Homopolymere können die Comonomere wie Acrylnitril (AN) oder Butylacrylat (BA) eingesetzt werden. Bei einer neutralen Polymermembran braucht man nur die Pfropfpolymerisation von gewünschten Monomeren auf die Basisfolie. Ohne weitere Aminierung kann sich dieses Copolymer direkt mit der Phosphorsäure verbinden. Dies geht vermutlich auf die gebildeten Wasserstoffbrücken zurück. Deswegen werden die Monomere mit OH Gruppen, wie HEMA bevorzugt [140,141]. Die aktive Epoxidgruppe ermöglicht die Verwendung des Monomers GMA auch zur Herstellung der LT-PEM. Statt der Aminierung bei der HT-PEM verläuft hier die Sulfonierung [142] nach der Pfropfpolymerisation, um die Sulfonsäuregruppe zu erhalten. Tatsächlich zeigen die durch GMA gepfropften Membranen eine eingeschränkte mechanische Stabilität, was zu einer schlechteren Funktion in der PEM-Brennstoffzelle führt. Es ist nötig, entweder ein Comonomer mit guten mechanischen Eigenschaften oder eine

Modifizierungsmethode für das Polymer PGMA zu finden. Dafür wurde HEMA als Comonomer gefunden. Die Massenspolymerisation von GMA und HEMA auf den fluorierten Grundmaterialien ist wegen der unverträglichen Wechselwirkungen zwischen dem Grundgerüst und den Monomeren eingeschränkt [142]. Daher soll ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, um einen besseren Kontakt zwischen den Monomeren und den aktiven Stellen der Grundfolie zu ermöglichen. Auf Grund des hohen Siedepunkts von 153 °C [143] wird DMF ausgewählt. Wegen der Löslichkeit von PVDF-Folien in DMF, wird die Pfropfpolymerisation von GMA und HEMA nur mit ETFE [144] als Grundmaterialien untersucht.

2.5 Synthesestrategie für die Polymerelektrolytmembran (PEM)

Haupteigenschaft einer Polymerelektrolytmembran (PEM) ist ihre Protonenleitfähigkeit. Dies ist auch das erste Ziel bei der Synthese einer PEM. Um mehr protonenleitende Gruppen auf den Träger (Basisfolie) zu bringen, wird normalerweise einer hoher Pfropfgrad (*PG*) gewünscht. Da die funktionellen Säuregruppen nicht bei allen Monomeren vorhanden sind, brauchen einige Monomere eine weitere Modifikation nach dem Pfropfen, nämlich die Sulfonierung.

Beispielsweise ist GMA mit seinen aktiven Epoxidgruppen ein beliebtes Monomer in der Synthese von PEM. Es wurde eine umfassende Untersuchung der Pfropfpolymerisation von GMA auf ETFE, FEP, PP in der Arbeit von Dr. M. Böhme durchgeführt [142]. Aber dabei zeigt das Homopolymer von GMA immer eine eingeschränkte mechanische Stabilität. Als Lösung kann man entweder Vernetzer oder ein Comonomer mit guten mechanischen Eigenschaften für GMA in der Pfropfpolymerisation suchen. HEMA ist nicht nur ein Weichmacher, sondern auch ein sehr geeignetes Comonomer für GMA. Es wurde ein Copolymer von GMA und HEMA auf

ETFE gepfropft. Der *PG* der Massenspolymerisation von GMA und HEMA auf den fluorierten Grundmaterialien ist eingeschränkt [142]. Daher soll ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, um eine bessere Zugänglichkeit zwischen den Monomeren und den Radikalen der Grundfolie zu erreichen. Auf Grund des hohen Siedepunkts von 153 °C [145] wird DMF ausgewählt. Zur Einführung der Sulfonsäuregruppe werden zuerst die GMA–Einheiten mit NaHSO₃ und anschließend die HEMA–Einheiten mit SBA sulfoniert. Nach Dr. X. Li et al. wird bemerkt, dass sich die Leitfähigkeit der PEM nach der Sulfonierung von HEMA trotz des geringen HEMA Anteiles im Copolymer (17 mol–%) stark erhöht [146]. In der vorliegenden Arbeit werden die Sulfonierungsschritte von GMA und HEMA untersucht.

Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität der PEM wurde die Idee der vernetzten Membran berücksichtigt. Außerdem besitzt die vernetzte Membran Vorteile für die Anwendung in der VRFB mit zunehmender Permeabilität gegenüber den Vanadium–Ionen.

Die Reaktionszeit spielt eine wichtige Rolle im Herstellungsvorgang. Während 7 Stunden als Standardwert für das GMA/HEMA System genommen wurde, wird in dieser Arbeit eine reduzierte Reaktionszeit von 3 Stunden oder weniger beobachtet. Praktisch sind die Anwendung des Vernetzungsmittels oder die Erhöhung der Reaktionstemperatur hilfreiche Methoden dafür. Daneben wird auch über eine Lösungspolymerisation auf PVDF–Folie in dieser Arbeit berichtet. Als Lösungsmittel für die PVDF–Folie ist DMF allein nicht für die Pfropfpolymerisation auf PVDF geeignet, da DMF die Folie auflöst. Stattdessen wird die Reaktion in einem gemischten Lösungsmittel von DMF/H₂O durchgeführt. Dabei quillt die PVDF–Folie in der DMF/H₂O Mischung. Dies ermöglicht eine leichte Zugänglichkeit zwischen den Monomeren und den Radikalen.

Eine andere Möglichkeit ist die Benutzung des Monomers, das bereits eine Säuregruppe besitzt, z. B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) enthält eine Sulfonsäuregruppe in der Struktur oder Acrylsäure (AA) verfügt über eine Carboxylgruppe. Für die Anwendungen der PEM in der Brennstoffzelle oder in der Batterie ist eine gute mechanische Stabilität erforderlich, sodass die PEM stabil in solchen Tests arbeiten kann. Auf zwei Weisen wird dieses Ziel erreicht. Eine davon ist die wie vorher beschriebene vernetzte Polymermembran. Die zweite ist eine PEM mit einem geeigneten *PG* (nicht zu hoch) herzustellen, weil bei einem niedrigen *PG* noch ein relativ hoher Anteil der Basisfolie in der fertig synthetisierten PEM vorhanden ist, der die PEM stabilisiert. Wenn man beide Eigenschaften die Protonenleitfähigkeit (PEM mit hohem *PG*) und die mechanische Stabilität einer PEM (PEM mit niedrigem *PG*) berücksichtigt, sollte ein Kompromiss aus Beiden gefunden werden. Beispielsweise beträgt der optimale *PG* für das GMA/ HEMA System 200 bis 240% [140].

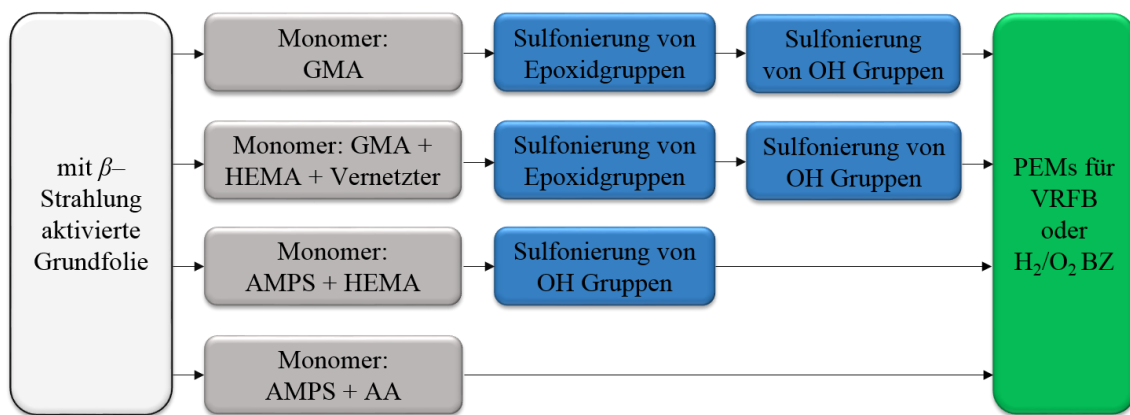


Abb. 9: Synthese der PEM für NT-PEMFC mit verschiedenen Monomeren.

In Abbildung 9 werden die unterschiedlichen Systeme mit verschiedenen Monomeren zur Synthese der NT-PEM in dieser Arbeit gezeigt. Während das System für die auf GMA basierenden Polymermembranen eine

zweistufige Sulfonierung braucht, werden die Sulfonierungsschritte mit Hilfe der Verwendung von AMPS reduziert. Die elektrochemische Leistung der ausgewählten PEMs wird entweder durch die Messung in der H_2/O_2 Brennstoffzelle oder in der VRFB bestimmt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien

In dieser Arbeit wurden Poly(ethylen-*alt*-tetrafluorethylen) (ETFE, ETFE-Film 6235Z, Nowoflon) und Polyvinylidenfluorid (PVDF, PVDF Homopolymer, Nowoflon) Folien mit einer Dicke von 50 μm verwendet. Glycidylmethacrylat (GMA, $\geq 97\%$, Aldrich), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, 97%, Aldrich), Acrylsäure (AA, 99%, Aldrich) und Triallylisocyanurat (TAIC, 98%, Aldrich) wurden unter Verwendung einer Säule mit Inhibitor Entferner (inhibitor remover, Aldrich) gereinigt und vor der Verwendung bei 4 $^{\circ}\text{C}$ im Dunkeln gelagert. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS, Aldrich), *N*, *N'*-Methylenbis(acrylamid) (MBAA, 99%, Aldrich), 4,4-Diaminodiphenylsulfon (APS, 98%, Alfa Aesar), Dimethylformamid (DMF, $\geq 97\%$, Roth), Natriumbisulfit (Acros), Natriumsulfit (96%, Fluka), 2-Sulfobenzoesäureanhydrid (SBA, 94%, Alfa Aesar) und Schwefelsäure (99%, Merck) wurden wie erhalten verwendet. Vollentsalztes Wasser wird durch eine Wasseraufbereitungsanlage GENO[®] OSMO MSR-tronic Typ 100 der Firma Grünbeck hergestellt. Tashiro ist ein gemischter Indikator aus 0,1 Gew.-% Methylenblau (Merck) und 0,03 Gew.-% Methylrot (Honeywell), gelöst in Ethanol (97%, Nordbrand Nordhausen) [147].

3.2 Synthese der Protonenaustauschmembran (PEM)

3.2.1 Vorbereitung der Grundmaterialien

Synthese der Protonenaustauschmembran (PEM) erfolgt mit den teilfluorierten Membran ETFE und PVDF als Grundmaterialien. Vor der Elektronenbehandlung wurden die Basisfolien mit Isopropanol gereinigt und auf eine Größe von 10 \times 10 cm geschnitten. Anschließend wurden sie in

Polyethylen-Tüten unter Luftabsaugung verpackt. Die Aktivierung der Grundmaterialien erfolgte durch die Anwendung hochenergetischer Elektronen (1,5 MeV, 4 mA) mit Hilfe von einem Elektronenbeschleuniger (ELV-2, Budker Institut für Kernphysik, BINP, Russland) am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. Dabei wurden sie durch β -Strahlung mit einer Dosis von 50 bis 200 kGy behandelt. Nach der Bestrahlung wurden die Materialien unmittelbar im Gefrierschrank bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zur Verwendung der Pffropfpolymerisation gelagert.

3.2.2 Pffropfpolymerisation

Die Pffropfpolymerisation der Polymermembran erfolgt in einem doppelwandigen Reaktor, wie in Abbildung 10 gezeigt. Die Reaktion verläuft mit einer Schutzgasatmosphäre von Stickstoff. Die Reaktionstemperatur wird über ein Wasserbadthermostat gesteuert. Zur PEM-Synthese wird zuerst eine bestimmte Menge der Reaktionsmischung eingewogen und in den Reaktor gegeben. Anschließend wird die Lösung mit Stickstoff für mindestens 10 Minuten gespült, um den Sauerstoff zu entfernen. Dann wird der Reaktor auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur werden die aktivierten Grundfolien in den Reaktor eingebracht und damit wird die Reaktion gestartet. Zur Entfernung der nicht umgesetzten Monomere sollte die erhaltene Polymermembran nach der Reaktion über Nacht im Lösungsmittel verbleiben. Die Membranen werden anschließend mit vollentsalztem Wasser mehrmals gespült. Zur Ermittlung des Pffropfgrades (*PG*) ist es nötig, dass Membranen im Trockenschrank bis zum Erreichen der Massenkonstanz bleiben. Andere Membranen verbleiben direkt nach der Pffropfpolymerisation im vollentsalztem Wasser für nachfolgende Syntheseschritte.



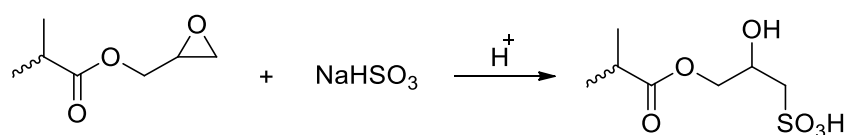
Abb. 10: Reaktor zur Synthese der PEM, a: Thermometer, b: Stickstoffzufuhr, c: Eingang des Wärmeträgers, d: Ausgang des Wärmeträgers.

3.2.3 Funktionalisierung der gepfropften Materialien

Die gepfropften Membranen ohne protonenleitende Gruppen werden sulfoniert, um Sulfonsäuregruppen einzuführen. Für die Sulfonierung wird der gleiche Versuchsaufbau wie in Abbildung 10 dargestellt verwendet.

Sulfonierung von Glycidylmethacrylat (GMA)

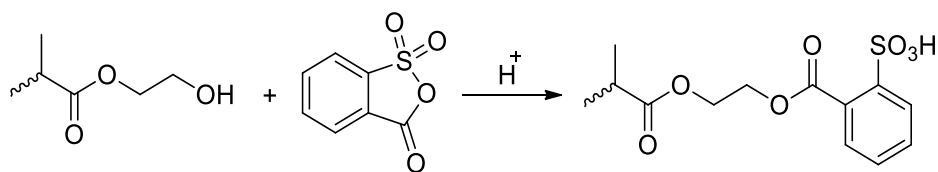
Die Sulfonierung von GMA erfolgt in einer Mischung mit $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaHSO}_3$ /Isopropanol/Wasser im Verhältnis 10/3/10/77 Gew.-%. Die Sulfonierung verläuft mehr als 6 Stunden bei 70 °C unter Rückfluss. Schema 1 zeigt diesen Prozess. Nach der Reaktion wird die Polymermembran mehrmals mit vollentsalztem Wasser gewaschen.



Schema 1: Sulfonierung von GMA mit NaHSO₃.

Sulfonierung von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

Die Sulfonierung von HEMA wurde in 0.2 M 2-Sulfobenzoessäureanhydrid (SBA) mit 100 mL 1,4-Dioxan als Lösungsmittel für mindestens 6 h bei 70 °C unter Rückfluss durchgeführt. Der Mechanismus wird in Schema 2 gezeigt.



Schema 2: Sulfonierung von HEMA mit SBA.

Protonierung

Für eine abschließende Protonierung werden die Polymermembranen über Nacht in 0.5 M H₂SO₄ gelagert. Durch diese Behandlung können die Polymermembranen nach den im Abschnitt 2.3 beschriebenen Mechanismen Protonen leiten.

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Pfropfgrad (PG)

Der Pfropfgrad (PG) beschreibt den relativen Massenzuwachs in der Pfropfpolymerisation. Der PG ist in Gleichung 2 definiert.

$$PG \text{ (Gew.\-%)} = \frac{m_p - m_0}{m_0} \cdot 100 \% \quad (2)$$

m_p : Masse der Membran mit Polymer [g]

m_0 : Masse der Membran vor der Reaktion [g]

3.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Es wurde das Gerät DSC 820 der Firma METTLER TOLEDO für die DSC-Messungen verwendet. Vor der eigentlichen Messung wurde ein vollständiger Aufheiz- und Abkühlzyklus von -80 bis 200 °C durchlaufen. Die Aufheiz- und Abkühlrate beträgt $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.3 Elementaranalyse (EA)

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Ppropfpolymers wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel mit einem Gerät (Vario EL II) der Firma Elementar Analysesysteme GmbH bestimmt. Die Kalibrierung wurde mit Sulfanilsäure durchgeführt. Im C, H, N, S-Modus werden die fluorhaltigen Proben bei einer Ofentemperatur von 1150 °C gemessen.

3.3.4 Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für FTIR-Messungen wurde ein Vertex 70-Spektrometer (Bruker Optik GmbH) unter Verwendung einer Globarquelle und einer photoakustischen Zelle (PA301) eingesetzt. Die FTIR-Spektren wurden im Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 20 Scans aufgenommen.

3.3.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mit Hilfe des Messgeräts TGA 850 der Firma METTLER TOLEDO erfolgte die Untersuchung des thermischen Abbauverhaltens der gepfropften Membranen. Die TGA Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von 25 bis 800 °C bei einer Aufheizrate von 10 °C·min⁻¹ mit einer konstanten Stickstoffflussrate von 50 mL·min⁻¹ durchgeführt.

3.3.6 Zugdehnungsversuch

Die mechanischen Eigenschaften der Polymermembran wurden mit Hilfe der Materialprüfmaschine Zwick Z2.5/TNIS (Zwick Roell AG) und der Software testXpert 6.0 untersucht. Die Messungen wurden mit Streifen der Proben von 10 cm Länge und 1 cm Breite mit einer Zuggeschwindigkeit von 10 mm·min⁻¹ bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.3.7 Wasseraufnahme (WA)

Die Wasseraufnahme (*WA*) beschreibt den Anteil von Wasser in der gequollenen Membran, der durch vollständige Trocknung der PEMs verdampft. Die WA wird nach Gleichung 3 definiert.

$$WA \text{ (Gew.-%)} = \frac{m_q - m_e}{m_e} \cdot 100 \% \quad (3)$$

m_p : Masse der gequollenen Polymembran [g]

m_0 : Masse der getrockneten Polymermembran [g]

3.3.8 Ionenaustauschkapazität (*IEC*)

Die Anzahl der Sulfonsäuregruppen der gepfropften Membranen wurde mit einer Säure–Base–Titration ermittelt. Dabei wurde ein Stück der Polymermembran mit einer Größe von 2×2 cm abgeschnitten und über Nacht in einer 0.01 M NaOH Lösung eingetaucht. Dann wurden 10 mL dieser Lösung mit dem Taschiro–Indikator (0,1 g Methylrot und 0,05 g Methylenblau in 100 mL Ethanol) versetzt und mit 0.005 M H_2SO_4 mindestens dreimal titriert. Es wird ein Mittelwert aus den Ergebnissen gebildet. Die Titration wurde beendet, wenn die Farbe der titrierten Lösung sich von grün auf violett verändert. Da NaOH mit CO_2 in der Luft reagieren kann, ist eine Blindprobe nötig. Die Berechnung der Ionenaustauschkapazität (*IEC*) der Polymermembran erfolgt nach Gleichung 4.

$$IEC (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{V_b - V_p}{m} \times c_{\text{NaOH}} \quad (4)$$

V_b : verbrauchte Menge von H_2SO_4 für die Blindprobe ohne die PEM [mL]

V_p : verbrauchte Menge von H_2SO_4 für die Probe mit der PEM [mL]

m : Masse der getrockneten PEM [g]

c_{NaOH} : Konzentration der verwendeten NaOH–Lösung [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

3.3.9 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS)

Die synthetisierten Membranen wurden mittels elektrochemischer Impedanz Spektroskopie (EIS, Ivium Frequency Response Analyser, Ivium Technologies) in Bezug auf die spezifische Leitfähigkeit gemessen. Dafür wurde ein Stück der Polymermembran mit einer Fläche von $0,16 \text{ cm}^2$ ausgestanzt. Zur Kontaktierung in der Messzelle liegt diese zwischen zwei

Gasdiffusionsschichten (GDL, H2315 C2 Freudenberg), die mit einer Kraft von 0,5 Nm zwischen zwei Edelstahlelektroden festgeschraubt werden. Die EIS-Messung wird im Wasserbad zwischen 30 und 60 °C mit einer Schrittweite von 10 °C durchgeführt. Dabei wird ein Wechselstrom mit einem Frequenzbereich von 1 MHz zu 10 Hz über die Elektroden angelegt. Das Spektrum der leeren Zelle (ohne die PEM) wurde zusätzlich als Hintergrund aufgezeichnet. Diese Daten werden von jedem der erhaltenden Spektren der PEM subtrahiert, um den Einfluss des Zellwiderstands und anderer Parameter zu verringern. Das EIS-Messgerät wird in Abbildung 11 abgebildet.



Abb. 11: Messgerät für Impedanz Spektroskopie, 1. Messzelle; 2. Wasserbad für die Messzelle; 3. elektrochemischer Analysator Iviumstat.

Die spezifische Leitfähigkeit σ der PEM wird durch Gleichung 5 berechnet.

$$\sigma = \frac{d}{A \cdot (R - R_0)} \quad (5)$$

d : Dicke der Membran [mm]

A : Fläche der Membran [cm²]

R : Gesamtwiderstand [Ω]

R_0 : Widerstand ohne die Membran [Ω]

3.3.10 Brennstoffzellenmessung

Die Brennstoffzellenmessungen wurden im Temperaturbereich von 30 °C bis 50 °C mit einem Verbrennungsluftverhältnis (λ) von 1,1 für beide Gase (λ_{H_2} , Anode = 1,1, λ_{O_2} , Kathode = 1,1) durchgeführt. λ_{H_2} ist definiert als das Verhältnis zwischen der Menge an H_2 , die der Zelle zugeführt wird, und der Menge an H_2 , die tatsächlich reagiert hat. λ_{O_2} ist für O_2 entsprechend definiert. Zur Kontrolle des Volumenstroms von Wasserstoff und Sauerstoff wurden zwei Rotameter (Fischer & Porter) verwendet. Eine elektronische Last (Höcherl & Hackl) wurde verwendet, um den Strom zu steuern. Der verwendete Prüfstand (Baltic Fuel Cells) wird in Abbildung 12 illustriert.

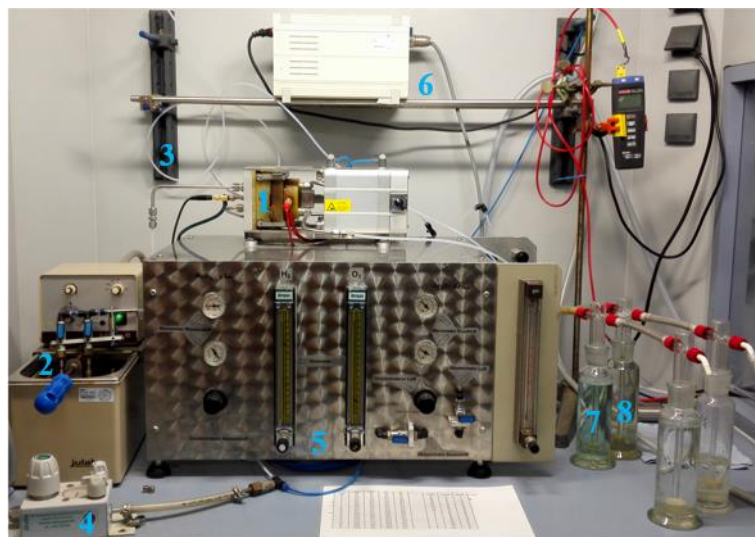


Abb. 12: Verwendeter Prüfstand für den Brennstoffzellentest, 1. Messzelle; 2. Metallhydridspeicher von H_2 im Wasserbad; 3. Sauerstoffzufuhr; 4. Druckluftzufuhr; 5. Manometer zur Einstellung der Gase; 6. Thermostat; 7. Waschflasche für überstöchiometrischen Sauerstoff; 8. Waschflasche für überstöchiometrischen Wasserstoff.

Die Membranen wurden in einer Brennstoffzelle mit einer aktiven Fläche von $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ getestet. Die MEA besteht aus einer PEM mit einer Fläche von $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$, zwei Gasdiffusionselektroden (GDE, BASF Fuel Cell HT251EWSI) mit einer $0,5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Platin-Beschichtung und zwei Kapton-Folien (DuPont) zur Fixierung. Zwei zusätzliche Gasdiffusionsschichten (GDL, Freudenberg H2315 I3 C1) wurden zwischen der MEA und den Bipolarplatten der Zelle eingefügt, um einen guten elektrischen Kontakt zu erreichen [148,149]. Für die Brennstoffzellenmessung wurden Polarisationskurven im Stromdichtebereich von $4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $480\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufgenommen. Der ohmsche Widerstand wird im Bereich von 120 bis $320\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestimmt. Kontinuierliche Messungen bei einer Stromdichte von $200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ wurden zusätzlich durchgeführt, um die Leistungsdichte und die Leistungsstabilität zu untersuchen.

3.3.11 Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Test

Die Messung der Vanadium-Redox-Flow-Batterie wurde in einer Messzelle mit der aktiven Größe von 10 cm^2 durchgeführt. Dabei wurden jeweils 150 mL Elektrolyt mit $1,6\text{ M}$ Vanadium ($50\%\text{ VO}^{2+}$ und $50\%\text{ V}^{3+}$) in $4\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (GfE Metalle und Materialien GmbH) in beiden Tanks verwendet. Die ausgewählte PEM wurde mit 10 Lade- und Entladezyklen (LEZ) und zwei Polarisationskurven (vor und nach den LEZ) bei Raumtemperatur gemessen.

Die LEZ wurden mit einer Redox-Flow-Teststation (EVALUATOR C50, Fuel Con) aufgezeichnet. Es beginnt mit einem aufgeladenen Batteriezustand und zeigt eine offene Zellspannung von etwa $1,65\text{ V}$. Der Elektrolyt wurde mit einer Flussrate von $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ jeweils in den Halbzellen der Anode und der Kathode gepumpt. Alle 10 Sekunden erhöhte sich die Stromdichte in Schritten von $28,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, bis eine

Minimalspannung von 0,25 V erreicht wurde, und dann wurde der Strom für weitere 10 Sekunden fixiert. Während dieser Zeit wurde ein Durchschnittswert der Spannung als die gemessene Zellspannung genommen. Durch diese Methode wurden alle Polarisationskurven erhalten. Die LEZ wurden in einem Spannungsbereich zwischen 0,6 und 1,8 V gezeigt. Als Referenz wurde Nafion 117 auf die gleiche Weise getestet. Die Coulomb-Effizienz wurde nach Gleichung 6 berechnet.

$$\text{Coulomb-Effizient} = \frac{\text{Entladekapazität [Ah]}}{\text{Ladekapazität [Ah]}} \times 100\% \quad (6)$$

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Herstellung und Charakterisierung der Polymermembran auf Basis von GMA

Auf Basis von GMA wurden eine Reihe der Polymermembranen synthetisiert. Dabei wurden die Einflussparameter auf die Pffropfpolymerisationen detailliert untersucht und optimiert. Zur Verbesserung der Eigenschaften der PEMs, wie der mechanischen Stabilität und der Permeabilität gegen Vanadiumionen in den VRFB-Messungen, wurden vernetzte PEMs vorbereitet.

4.1.1 Homopolymerisation von GMA auf PVDF-Folien

4.1.1.1 Synthese von PVDF-g-PGMA

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Polymerisation von GMA auf die PVDF-Folie und die Verwendung eines Vernetzer zur Verbesserung der Polymermembran PVDF-g-PGMA wird gezeigt. Zur Bestimmung der Reaktionsbedingungen für die Homopolymerisation von GMA werden die Einflussparameter, wie das Lösungsmittel, die Reaktionszeit und die Bestrahlungsdosis variiert.

Variation der Lösungsmittel

Zur Auswahl der Lösungsmittel wird die Reaktionszeit auf 5 Stunden festgelegt, um die Pffropfpolymerisation so komplett wie möglich ablaufen zu lassen. Wegen der Löslichkeit von PVDF in Aceton und DMF werden für die Reaktionen Isopropanol und Methanol als Lösungsmittel verwendet und mit einander verglichen. Alle Versuche werden mit einem Monomeranteil von 40 Vol.-% in der Reaktionsmischung bei 62 °C durchgeführt. Vor der Reaktion wird O₂ entfernt und die Pffropfpolymerisationen werden mit

kontinuierlicher Zufuhr von N_2 durchgeführt. Die anderen Reaktionsparameter und die erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

Tab. 1: Auswahl der Lösungsmittel für die Homopolymerisation von GMA auf PVDF-Folien.

| Probe | Dosis / kGy | Lösungsmittel | Zeit / h | PG / Gew. –% |
|---------------------|-------------|---------------|----------|--------------|
| P _{GMA} –1 | 75 | Isopropanol | 5 | 57 |
| P _{GMA} –2 | 75 | Methanol | 5 | 171 |

Die Ergebnisse zeigen, dass sich Methanol besser als Isopropanol eignet, um einen hohen *PG* zu erreichen. In dem folgenden Schritt wird daher Methanol als das Lösungsmittel ausgewählt.

Variation der Reaktionszeit

4 PVDF-Folien mit der gleichen Bestrahlungsdosis (jeweils eine Größe von 5×5 cm) werden in einem doppelwandigen Glasreaktor eingesetzt. Die Reaktionszeit wird variiert. Je nach gewünschter Reaktionszeit wird eine der gepfropften PVDF-Membran aus dem Reaktor entnommen und der entsprechende Pfropfgrad wird berechnet. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 2.

Diese Reaktion verläuft sehr schnell. Bereits bei einer Reaktionszeit von 0,5 Stunde wird ein Pfropfgrad von 142 Gew.–% erreicht. Vermutlich ist diese Reaktion bereits nach 1 Stunde abgeschlossen. Um sicher zu sein, dass ein vollständiger Monomerumsatz vorliegt, wurde eine Reaktionszeit von 2 Stunden für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Tab. 2: Optimierung der Reaktionszeit für die Homopolymerisation von GMA auf PVDF-Folien.

| Probe | Dosis / kGy | Zeit / h | PG / Gew.-% |
|---------------------|-------------|----------|-------------|
| P _{GMA} -3 | 125 | 0,5 | 142 |
| P _{GMA} -4 | 125 | 1 | 189 |
| P _{GMA} -5 | 125 | 2 | 223 |
| P _{GMA} -6 | 125 | 3 | 216 |

Variation der Bestrahlungsdosis

Die Radikale bilden sich nach der Aktivierung der Grundfolie mit β -Strahlung. Damit hat die zunehmende Bestrahlungsdosis einen positiven Einfluss auf die Anzahl der Radikale. Dies bringt die Vorteile wie hoher PG oder reduzierte Reaktionszeit für die Synthese der PEM. Aber eine zu starke Bestrahlung kann die mechanische Stabilität der Basisfolie verringern. Daher werden in dieser Versuchsreihe 4 PVDF-Stücke mit einer Bestrahlungsdosis von 50 bis 125 kGy (eine Schrittweite von 25 kGy) verwendet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bestrahlungsdosis einen positiven Einfluss auf die Pfropfpolymerisation hat. Dieses lässt sich darauf zurückführen, dass bei einer höheren Bestrahlungsdosis mehr Radikale zur Verfügung stehen. Das heißt, die Grundfolie mit der Dosis von 125 kGy aktiviert wird zur Herstellung von PVDF-*g*-PGMA ausgewählt.

Tab. 3: Einfluss der Bestrahlungsdosis auf PG.

| Probe | Dosis / kGy | Zeit / h | PG / Gew. -% |
|----------------------|-------------|----------|--------------|
| P _{GMA} -7 | 50 | 2 | 151 |
| P _{GMA} -8 | 75 | 2 | 182 |
| P _{GMA} -9 | 100 | 2 | 192 |
| P _{GMA} -10 | 125 | 2 | 223 |

4.1.1.1 Untersuchungen der Sulfonierung von GMA

Wie im Abschnitt 2.5 geschrieben, wurde bei der sulfonierten ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) in Anwendungen für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie eine erhebliche Erhöhung der Leitfähigkeit nach der Sulfonierung von HEMA (17 mol% im Copolymer) gefunden. Als Erklärung gibt es zwei Möglichkeiten: Vermutlich kann bei unvollständiger Sulfonierung von GMA die verbliebene Epoxidgruppe durch SBA weiter sulfoniert werden (siehe im Abschnitte 3.2.3). Die andere Möglichkeit ist die erfolgreiche Sulfonierung GMA-Einheiten mit NaHSO₃, wobei zusätzlich OH Gruppen entstehen (siehe Schema 1). Diese werden möglicherweise bei der Sulfonierung von HEMA mit sulfoniert.

Protonenleitfähigkeit

Um diese zu untersuchen, wird eine PVDF-*g*-PGMA (PGM200) PEM mit einem Pfropfgrad von ca. 200% hergestellt. Anschließend wird jeweils ein Stück der Polymermembran mit NaHSO₃ und SBA sulfoniert. Zum besseren Verständnis der Prozesse wird ein Stück derselben Membran zuerst mit NaHSO₃ und anschließend mit SBA behandelt. Dies wird in Abbildung 13 illustriert.

Im Allgemeinen erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Nach der Sulfonierung von GMA mit NaHSO₃ wird ein Wert von 55,3 mS·cm⁻¹ bei 60 °C erreicht, während die Leitfähigkeit der PEM nach der Sulfonierung mit SBA lediglich 11,5 mS·cm⁻¹ beträgt. Das heißt, prinzipiell eignen sich beide Methoden zur Sulfonierung. GMA kann jedoch, im Vergleich zur Sulfonierung mit SBA, mit NaHSO₃ vollständiger sulfoniert werden. Wird die Membran in zwei Stufen mit NaHSO₃ und SBA sulfoniert, besitzt sie eine Leitfähigkeit von 83,0 mS·cm⁻¹ bei 60 °C.

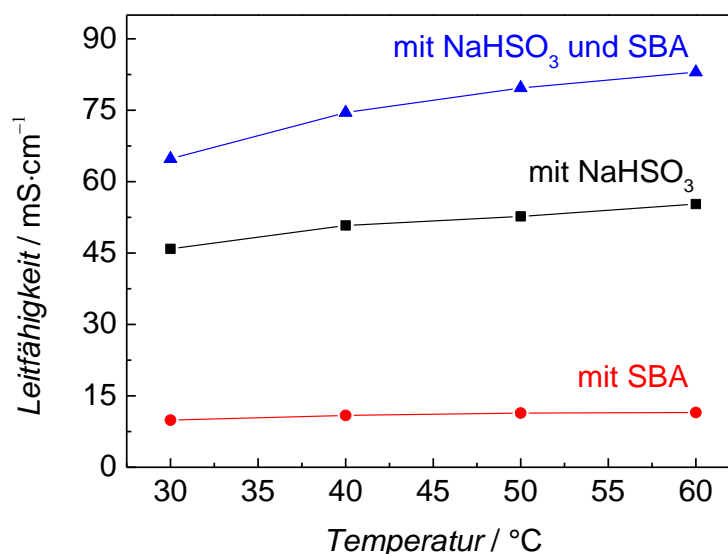


Abb. 13: Vergleich der Sulfonierungsmethoden von Epoxidgruppen.

Fourier–Transformation–Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für die gepfropfte Membran wird ihre Sulfonierung mit NaHSO₃ als 1. Sulfonierung und anschließende Sulfonierungsstufe mit SBA für dieselbe Membran als 2. Sulfonierung bezeichnet. Abbildung 14 zeigt die FTIR–Spektren der Polymermembran PGM200 vor und nach der 1. Sulfonierung. Die Signale der Epoxidgruppe in GMA erscheinen bei 854 cm⁻¹ und 905 cm⁻¹ [150]. Nach der Sulfonierung von GMA verringert sich die Intensität beider Peaks erheblich. Zudem taucht ein neuer Peak bei 792 cm⁻¹ auf. Dies ist ein Beweis für die Einführung der Sulfonsäuregruppe. Das breite Signal in Nähe von 3400 cm⁻¹ geht vermutlich auf die OH Gruppe des Kristallwassers der sulfonierten PEM und die neu gebildete OH Gruppe aus der Ringöffnungsreaktion von GMA (siehe Abb. 14) zurück.

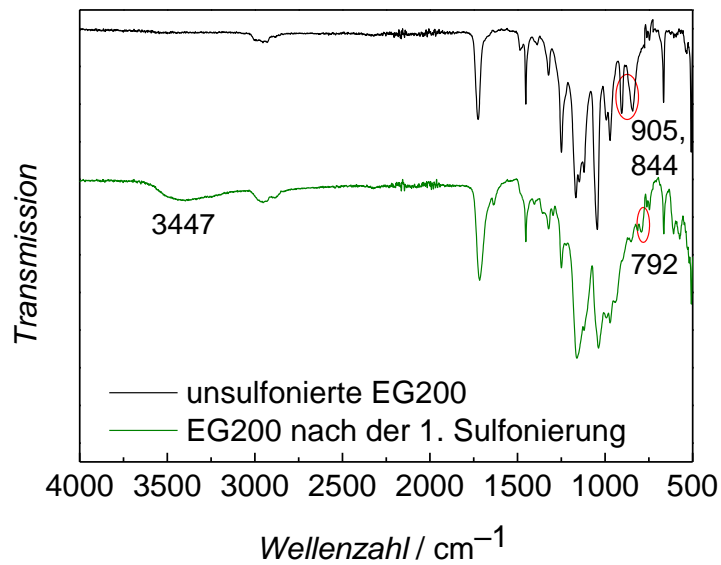


Abb. 14: FTIR–Spektren für die Polymermembran PGM200 vor und nach der Sulfonierung von GMA (1. Sulfonierung).

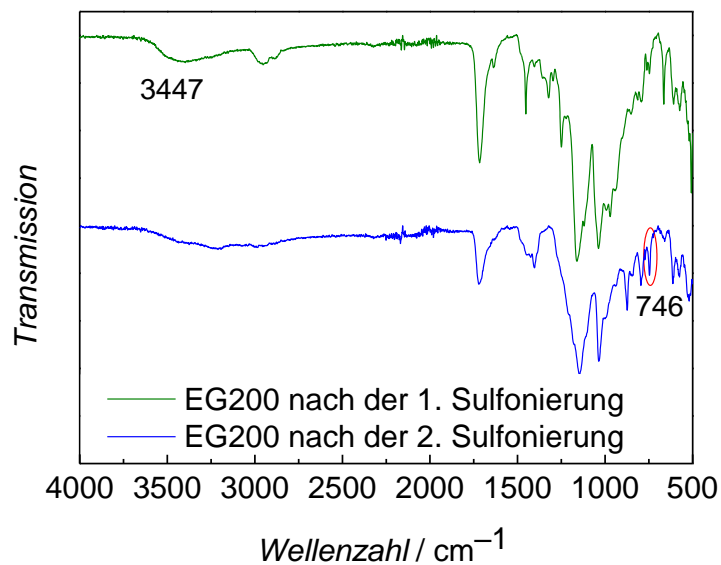


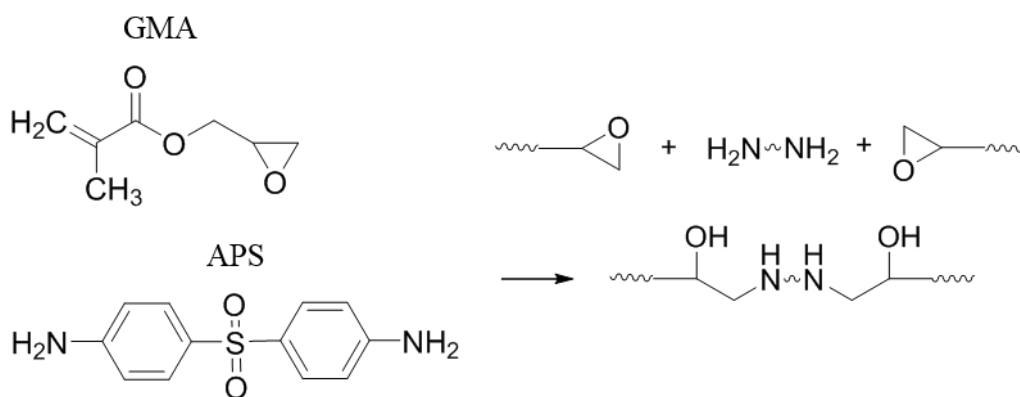
Abb. 15: FTIR–Spektren für die Polymermembran PGM200 nach der Sulfonierung von GMA (1. Sulfonierung) bzw. von HEMA (2. Sulfonierung).

Die FTIR–Kurven von PGM200 nach der 1. und der 2. Sulfonierung befinden sich in Abbildung 15. Nach dem Reaktionsmechanismus in Schema

2 sollen die *ortho*-Phenylengruppen von SBA im Spektrum gefunden werden. Dieses Signal wird bei 746 cm^{-1} beobachtet. Dadurch wird eine erfolgreiche Sulfonierung von gebildeten OH Gruppen aus der 1. Sulfonierung nachgewiesen. Offenbar tragen die gebildeten OH-Gruppen aus der Sulfonierung von GMA auch zur protonenleitenden Fähigkeit der PEM bei. Deswegen wird in der folgenden Forschung das Homopolymer von GMA zweistufig mit NaHSO_3 und SBA sulfoniert.

4.1.1.2 Vernetzte PVDF-*g*-PGMA

Wie im Abschnitt 4.1 wird die Reaktion bei $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2 Stunden in Methanol durchgeführt. Zwei Folien ($5 \times 5\text{ cm}$) werden in die Reaktionslösung eingesetzt. Nach der Pfropfpolymerisation wird eine Membran ($\text{P}_{\text{GMA}}\text{-11-1}$) nach anschließender Sulfonierungen zur Charakterisierung der Leitfähigkeit benutzt, während die andere ($\text{P}_{\text{GMA}}\text{-11-2}$) im Trockenschrank bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zur Massenkonzanz zur Ermittlung des *PGs* verbleibt. Es wird ein Pfropfgrad von 205% beobachtet. Diese sulfonierte Membran zeigt beschränkte mechanische Eigenschaften mit einer Bruchdehnung von ca. 20%. Um die mechanische Stabilität der Membran zu verbessern, wird 4,4-Diaminodiphenylsulfon (APS) als Vernetzer verwendet. Die Funktionsweise der Vernetzungsreaktion wird in Schema 3 aufgezeichnet.



Schema 3: Vernetzungsreaktion von GMA und APS.

Die eingesetzte Menge von APS im Monomeranteil sind 5 mol-% bzw. 10 mol-%. Die Leitfähigkeiten der PEMs werden in Abbildung 16 gezeigt.

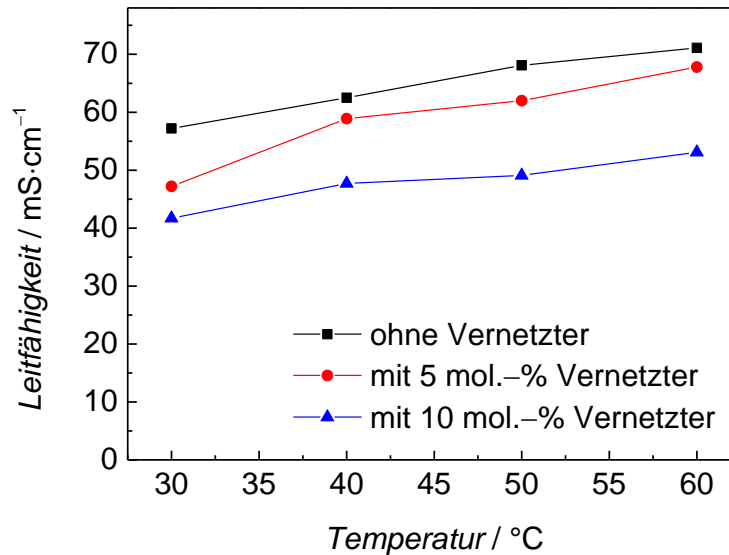


Abb. 16: Leitfähigkeit der PEMs ohne und mit APS als Vernetzter.

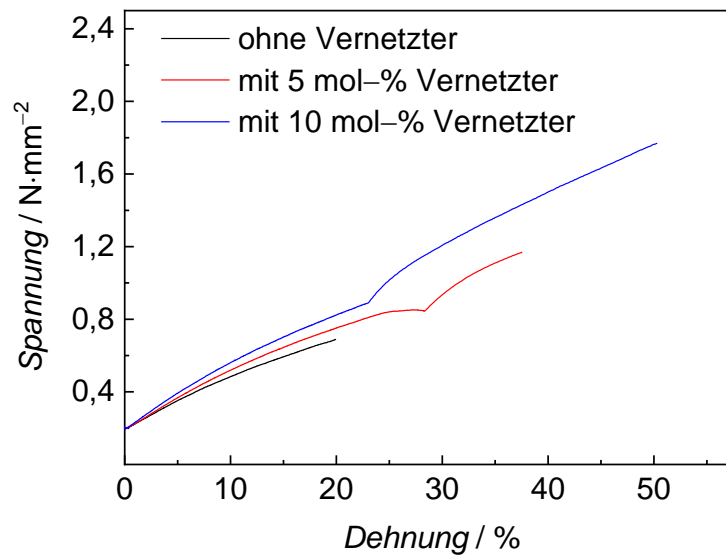


Abb. 17: Mechanische Stabilität der PEMs ohne und mit APS als Vernetzter.

Die Vernetzung erfolgt ebenfalls durch die Epoxidgruppen des GMA, dieses bedeutet eine Reduktion der Epoxidgruppen, welche anschließend nicht mehr für die Sulfonierung zu Verfügung stehen. Die Leitfähigkeit sinkt von

71,1 mS·cm⁻¹ auf 53,1 mS·cm⁻¹ mit 10 mol-% APS im Ansatz bei 60 °C. Gleichzeitig steigt aber die mechanische Stabilität der Membran. Im Vergleich zu einer Membran ohne Vernetzer wird jedoch die mechanische Eigenschaft der vernetzten Membran deutlich verbessert (siehe Abb. 17).

Je mehr Vernetzer benutzt wird, desto stabiler ist die PEM. Es wird eine maximale Bruchdehnung von mehr als 50% erreicht (siehe Tab. 4). Da zu viel Vernetzer im Ansatz zu einem starken Rückgang der Leitfähigkeit führt, wird ein Anteil von 5 mol-% APS im Ansatz zur Synthese der PVDF-g-PGMA empfohlen. Die abnehmende Leitfähigkeit kann durch die wenige Quellung der vernetzten Membran in Wasser verursacht.

Tab. 4: Kenngrößen der mechanischen Eigenschaften der PEMs.

| Probe | Zugfestigkeit / N·mm ⁻² | E-Modul / N·mm ⁻² | Bruchdehnung / % |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| ohne Vernetzer | 0,91 | 2,01 | 20,0 |
| mit 5 mol-% Vernetzer | 1,17 | 2,08 | 37,6 |
| mit 10 mol-% Vernetzer | 1,77 | 3,15 | 50,3 |

4.1.2 Copolymerisation von GMA und HEMA auf ETFE-Folien

Statt Methanol verläuft die Copolymerisation von GMA und HEMA gut mit DMF als Lösungsmittel. Wegen der Löslichkeit von PVDF-Folien in DMF, wird die Pfropfpolymerisation von GMA und HEMA nur mit ETFE als Grundmaterial untersucht. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft und der Coulomb-Effizienz der PEM in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie werden unterschiedliche vernetzte ETFE-g-P(GMA-co-HEMA) in diesem Abschnitt erforscht.

4.1.2.1 Vernetzte ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) Folien mit TAIC als Vernetzer

Als Vernetzer sollte eine Substanz mindestens zwei Doppelbindungen in ihrer chemischen Struktur besitzen. Dabei wurde der Vernetzer Triallylisocyanurat (TAIC) mit 3 Doppelbindungen in der Copolymerisation von GMA und HEMA auf ETFE-Folie eingesetzt.

Die Polymerisation verläuft bei 65 °C auf den ETFE-Folien mit einem Standardwert der Bestrahlungsdosis von 100 kGy für das GMA/HEMA System [140]. In der Reaktionsmischung beträgt der Ansatz des Monomeranteils (Monomer + Vernetzer) 60 Vol.-%. Darin wird der eingesetzte Vernetzer von 1 bis 5 mol-% variiert. In Tabelle 5 werden die Reaktionsbedingungen zusammengefasst dargestellt.

Tab. 5: Reaktionsbedingungen der Polymerisation und erhaltene *PG*s.

| Probe | Monomeranteil / Vol.-% | GMA in der Monomerphase / mol-% | TAIC in der Monomerphase / mol-% | <i>PG</i> / Gew.-% |
|-------|---------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|
| GHT-1 | 60 | 85 | 1 | 299 |
| GHT-2 | 60 | 85 | 2 | 171 |
| GHT-3 | 60 | 85 | 5 | 265 |

Im Vernetzer steht keine funktionelle Gruppe, die sulfoniert werden kann, zur Verfügung. Das heißt, zu viel Vernetzer kann die Protonenleitfähigkeit der PEM beeinträchtigen. Deswegen wird der Vernetzer im Monomeranteil bis maximal 5 mol-% eingesetzt. Der Pfropfgrad (*PG*) wird nach der Synthese bestimmt. Der maximale *PG* von fast 300% wird mit einem TAIC-Anteil von 1 mol-% erreicht. Mit 2 mol-% Vernetzer im Ansatz nimmt der *PG* ab (170%). Dagegen erhöht sich der *PG* bei 5 mol-% wieder auf 265%. Diese Ergebnisse wurden durch Wiederholungsversuche überprüft.

Vermutlich hat der geringe Vernetzer-Anteil (1 mol-%) fast keine Wirkung auf die Pfropfpolymerisation, während diese Pfropfpolymerisation durch den steigenden Vernetzer-Anteil von 2 mol-% beeinträchtigt wird. Die Zunahme des *PGs* bei 5% TAIC-Molansatz bedeutet, dass das Vernetzungsmittel bevorzugt in der Polymerisation eingebaut wird.

4.1.2.2 Vernetzte ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) mit MBAA als Vernetzer

Herstellung der mit MBAA vernetzten Polymermembran

Neben der Verwendung von TAIC wird die Wirkung mit *N*, *N'*-Methylenbisacrylamid (MBAA) als Vernetzer in den Copolymerisation erforscht. Die gefundenen Einflussfaktoren der Pfropfpolymerisation sind die Reaktionstemperatur (x_1), der Monomeranteil (x_2) in der Lösung, sowie die Bestrahlungsdosis der Grundfolie (x_3). Zum besseren Verständnis des Systems wird ein Versuchsplan nach den Prinzipien des statistischen Versuchsplans aufgebaut. Damit können die drei Einflussfaktoren (x_1, x_2, x_3) untersucht werden. Aufgrund der Ergebnisse der mit TAIC vernetzten Polymermembran, begünstigt die Verwendung des Vernetzers den erhaltenen *PG*. Es scheint, die mit hoher Bestrahlungsdosis aktivierte Grundfolie ist unnötig für die Synthese der vernetzten PEM. Statt einer Bestrahlungsdosis von 100 kGy, wie von X. Li et al. verwendet [142], werden die Reaktionen im Versuchsplan mit relativ niedriger Bestrahlungsdosis von 40, 50, sowie 60 kGy geplant. Die Experimente der Pfropfpolymerisation von GMA und HEMA auf ETFE wurden von T. Lück im Rahmen einer Bachelorarbeit [151] durchgeführt. Der Ausgangspunkt dieses Versuchsplans ist $x_1 = 80\text{ °C}$, $x_2 = 50\text{ Vol.-%}$ und $x_3 = 50\text{ kGy}$. Es wird bei allen Versuchen mit einem Verhältnis im Monomeranteil von 85 mol-% GMA und 10 mol-% HEMA und 5 mol-% MBAA gearbeitet. Ebenfalls

beträgt die Reaktionszeit für jeden Versuch 3 Stunden. Damit sind alle Ergebnisse miteinander vergleichbar. Der Versuchsplan liegt auf 3 Ebenen, nämlich $-1, 0, 1$ mit den 3 Einflussfaktoren. Dadurch resultiert ein 3^3 Versuchsplan, der aus 27 Punkten besteht.

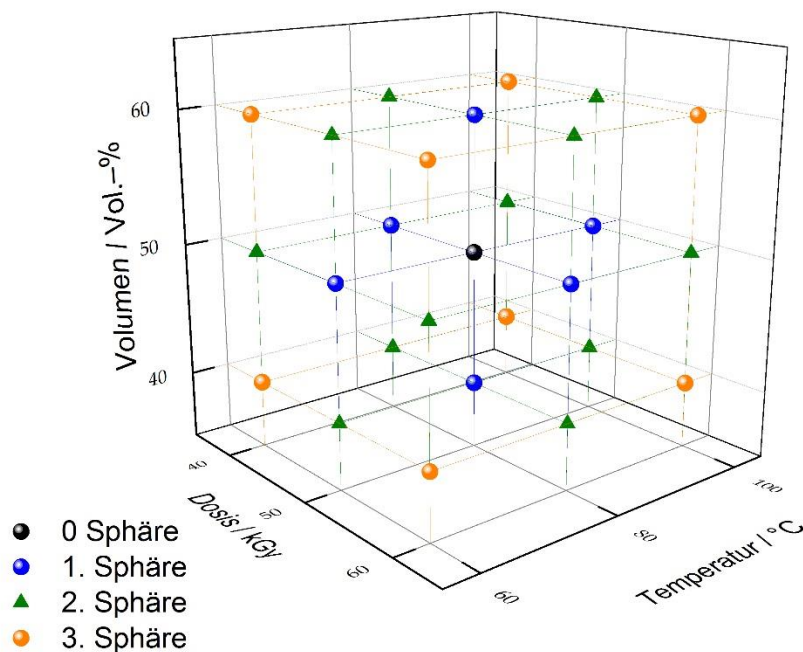


Abb. 18: 27 Punkte im Versuchsplan.

Die einzelnen Experimente können in einem dreidimensionalen kubischen Diagramm dargestellt werden. Dabei unterscheidet man verschiedene Sphären, welche durch Abbildung 18 gut erklärt werden können. Die Zuordnung der Punkte zu unterschiedlichen Sphären ergibt sich aus dem aufsteigenden Abstand der Kugeln von dem Ausgangspunkt. Der zentrale Punkt wird als die Sphäre 0 geplant. Die erste Sphäre entspricht den 6 Punkten in den Oberflächenzentren und die zweite Sphäre enthält die Mittelpunkte aller Kanten. Die acht Ecken gehören zur dritten Sphäre. Der Ausgangspunkt x_{i0} und die entsprechende Schrittweite dx_i werden in Tabelle 6 beschrieben.

Tab. 6: Einflussgrößen im Versuchsplan.

| | Reaktionstemperatur / °C | Monomer im Ansatz / Vol.-% | Dosis / kGy |
|----------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|
| x_i | x_1 | x_2 | x_3 |
| x_{i0} | 80 | 50 | 50 |
| dx_i | 20 | 10 | 10 |

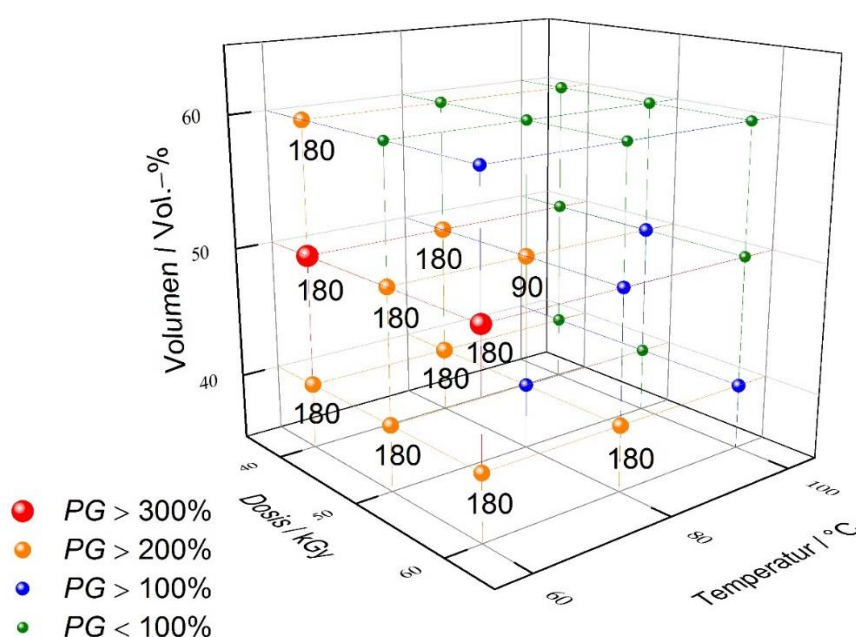


Abb. 19: Versuchsplan für die Pfropfpolymerisation mit 85 mol-% GMA, 10 mol-% HEMA und 5 mol-% MBAA in der Monomerphase.

Die erhaltenen Ergebnisse der Experimente des Versuchsplans werden in Abbildung 19 aufgezeigt. Die verschiedenen Reaktionsbedingungen des ursprünglichen Plans werden in Tabelle 35 im Anhang beschrieben.

Für alle Versuche wird eine Reaktionszeit von 3 Stunden geplant, aber besonders bei Versuchen mit erhöhter Temperatur muss die Reaktion früher abgebrochen werden. Der Grund ist, dass sich die Viskosität der Reaktionslösung stark erhöht, das Reaktionsgemisch geliert [152–155]. Um

ein Gelieren bei höheren Reaktionstemperaturen zu vermeiden, sollte die Reaktionszeit reduziert werden. Für die Versuche mit einem *PG* von mehr als 200% stehen die entsprechenden Reaktionszeiten in der Abbildung. In diesem System wird der Versuch mit dem höchsten *PG* von knapp 400% bei einer Reaktionstemperatur mit 60 °C beobachtet. Offenbar hat die Temperatur einen großen Einfluss auf den *PG*. Mit erhöhter Temperatur beschleunigt sich nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Übertragung der Radikalen von der Grundfolie zum Lösungsmittel. Es führt zur starken Erhöhung der Viskosität in der Reaktionslösung. Daher begünstigt 60 °C die Pfropfpolymerisation deutlich mehr im Vergleich zu den Versuchen mit steigender Temperatur.

Zum besseren Verständnis der Abhängigkeit des Pfropfgrades (*PG*) von der Reaktionszeit, wurden neben dem Versuchsplan weitere Experimente durchgeführt. Damit wurde die Wirkung des verwendeten Vernetzers auf die Polymerisation, sowie die Korrelation zwischen der Reaktionstemperatur und dem Monomergehalt untersucht.

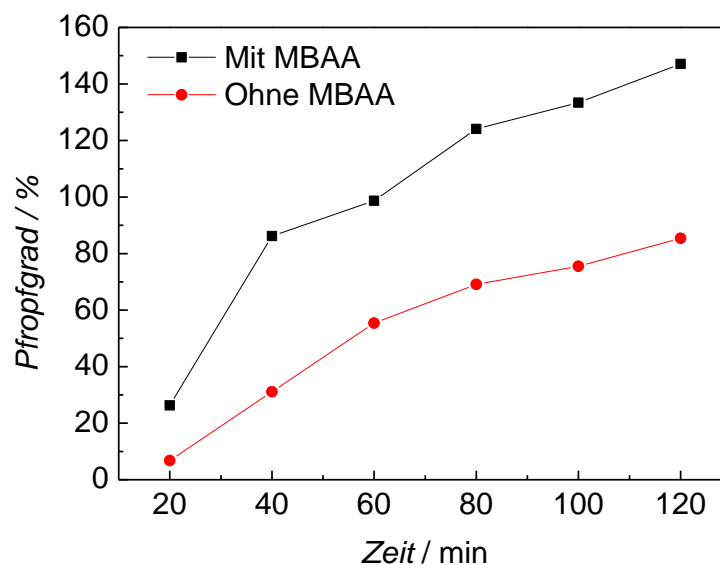


Abb. 20: Veränderung der *PGs* mit steigender Reaktionszeit mit und ohne den Vernetzer.

Abbildung 20 zeigt die Entwicklung der *PGs* ($x_1 = 80\text{ °C}$, $x_2 = 40\%$, $x_3 = 50\text{ kGy}$) mit der Reaktionszeit in Gegenwart und in Abwesenheit des Vernetzers MBAA. Zur Minimierung des Risikos der Gelierung der Lösung, wurde die Reaktionszeit auf maximal zwei Stunden begrenzt. Im Allgemeinen begünstigt die zunehmende Reaktionszeit den Pfropfgrad der Probe. Es ist deutlich zu sehen, dass die *PGs* der gepfropften Membranen in Gegenwart von MBAA signifikant höher als in Abwesenheit von MBAA sind. Nach zwei Stunden wird ein *PG* von 150% für die vernetzte Membran erreicht, während die Polymermembran ohne den Vernetzer einen *PG* von etwa 85% besitzt. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass MBAA eine acrylatartige Struktur aufweist. Acrylate haben einen deutlich höheren Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten als Methacrylate in freier radikaler Polymerisation [156]. Dadurch erhöht der Vernetzer die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Der starke Einfluss der Reaktionstemperatur auf den *PG* ($x_2 = 40\%$, $x_3 = 40\text{ kGy}$) ist in Abbildung 21 in einem Zeitraum von 3 Stunden dargestellt.

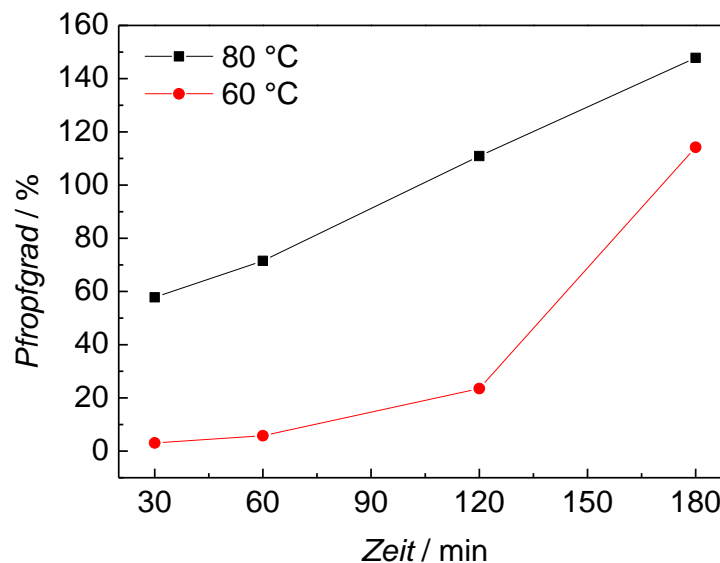


Abb. 21: Einfluss der Temperatur auf die Reaktion mit steigender Zeit.

Wegen der starken Gelierung der Lösung war eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht möglich. Offenbar ist die erhöhte Temperatur von 80 °C für das Erreichen von hohen Pfropfgraden förderlich. Mit einer Temperatur von 60 °C wurden in den ersten zwei Stunden nur geringe Pfropfgrade erhalten. Innerhalb der dritten Stunde der Reaktion steigt der *PG* jedoch stark bis auf einen Wert von etwa 115% an. Bei 80 °C wird dagegen bereits nach 30 Minuten ein *PG* von 57% erreicht. Mit zunehmender Zeit wird ein stetiger Anstieg der *PGs* beobachtet, der nach drei Stunden zu einem Wert von 147% führt. Das heißt, wenn die Pfropfpolymerisation mit weniger Monomeranteil sowie niedriger Bestrahlungsdosis verläuft, kann die höhere Temperatur einen deutlichen Beitrag zum Wachstum der Polymermembran leisten.

Aufgrund der Ergebnisse der Versuche bei 100 °C des Versuchsplans in Abbildung 22 wird nur ein geringer Pfropfgrad erreicht. Es scheint daher ein möglicher Ansatz zu sein, den Monomergehalt in der Lösung zu reduzieren und damit die Reaktionsmischung zu verdünnen. Im Experiment wird der Monomeranteil von 40 Vol.-% auf 20 und 30 Vol.-% reduziert (siehe Abb. 22, $x_3 = 40$ kGy).

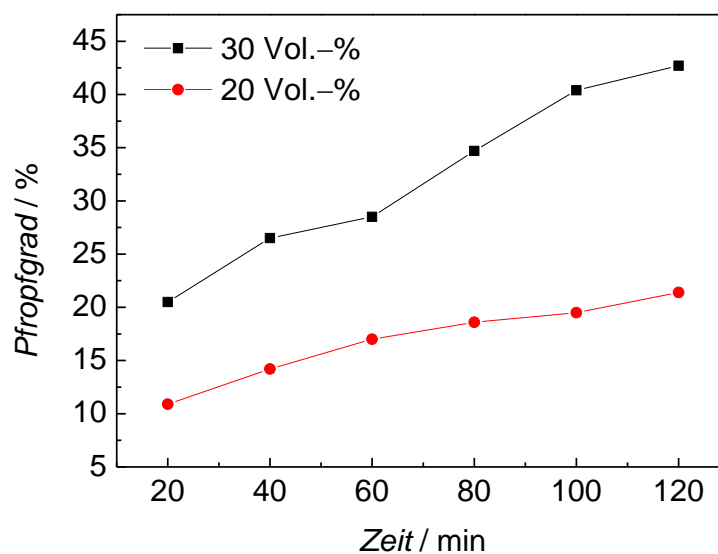


Abb. 22: Veränderung der *PGs* mit reduziertem Monomeranteil bei 100 °C.

Die erhaltenen *PGs* der gepfropften Membranen mit 20 Vol.-% in der Reaktion betragen etwa die Hälfte der gepfropften Membranen mit 30 Vol.-%. In beiden Fällen nehmen die *PGs* mit steigender Temperatur stetig zu, bleiben im Vergleich zu dem vorherigen Versuchen auf niedrigem Niveau. Die maximalen Werte betragen 20% bzw. 43%. Mit der Absenkung des Monomeranteils bildete sich jedoch ebenfalls eine erhebliche Menge Polymer in der viskosen Lösung (Gelierung). Das heißt, eine Verringerung der Monomermenge zur besseren Steuerung der Reaktion bei 100 °C ist nicht effektiv. Nach dem Versuchsplan funktionieren nur die Reaktionen mit entweder weniger Monomer im Ansatz oder niedriger Dosis gut ab 80 °C, um einen hohen *PG* von mehr als 200% zu erreichen. Eine erhöhte Temperatur kann einen positiven Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymermembran haben. Gleichzeitig steigt auch die Möglichkeit zur Terminierung der Polymerisation. Basierend auf den Ergebnissen des experimentellen Designs ist 60 °C die beste Reaktionstemperatur für die Synthese von vernetztem ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA).

Sulfonierung

Die ausgewählten Polymermembranen werden mit der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Funktionalisierungsmethode vor weiterer Charakterisierung sulfoniert. Dabei verläuft eine zwei stufige Sulfonierung. Zunächst die GMA- und dann die HEMA-Einheiten.

Charakterisierung der mit MBAA vernetzten Polymermembran

Polymermembranen mit einem hohen Pfropfgrad weisen eine große Anzahl funktioneller Gruppen auf und sollten daher eine gute elektrochemische Leistung zeigen. Ein hoher *PG* bringt jedoch auch einen geringen Gehalt an

Grundmaterialien mit, dies führt zu einer abnehmenden mechanischen Stabilität der gepfropften Membran. Nach den Ergebnissen des Versuchsplans werden zwei PEMs für die Brennstoffzellenmessungen bzw. den Vanadium-Redox-Flow-Batterie Test ausgewählt. In der Brennstoffzelle wurde die PEM VP2 mit einem hohen PG von 284% ($x_1 = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_2 = 40\text{ }\%$, $x_3 = 40\text{ kGy}$) getestet. Außerdem wies die Polymermembran eine sehr glatte Oberfläche (wenig gewellt) auf, die aufgrund einer besseren Kontaktierung in der Messzelle für die Brennstoffzellenmessung besonders gut geeignet ist. Nachfolgende Untersuchungen entsprechen der Analyse von VP2.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermische Eigenschaft der PEMs wird mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Der Abbau von VP2 wird in Abbildung 23 dargestellt.

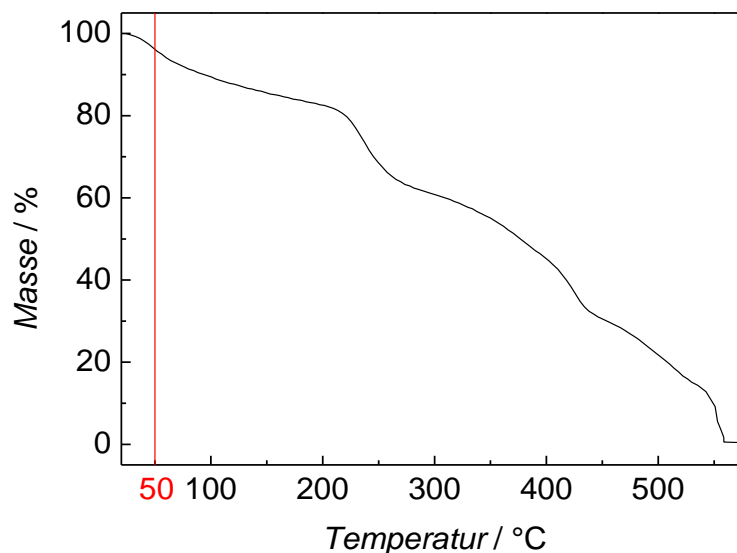


Abb. 23: TGA Kurve für VP2 mit ETFE als das Grundmaterial.

Die rote Linie entspricht der optimalen Betriebstemperatur der H_2/O_2 Brennstoffzelle im Labor, während die verschiedenen Stufen der Kurve für den Abbau der gepfropften Polymere und das Grundmaterial stehen. Am Anfang (bis ca. 200 °C) geht der Massenverlust vermutlich auf das Kristallwasser der Sulfonsäuregruppe zurück. Der thermische Abbau beginnt bei ca. 220 °C und ist bis 550 °C beendet. Demnach ist diese PEM offensichtlich für die technischen Anwendungen in einer Niedertemperatur-PEMFC mit einer maximalen Betriebstemperatur von 110 °C geeignet.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die spezifische Leitfähigkeit der Membran nach der Sulfonierung wurde durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie für den Temperaturbereich von 30 bis 60 °C in Schritten von 10 °C gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt. Zusätzlich gelten die Daten von Nafion 117 als Referenz [142].

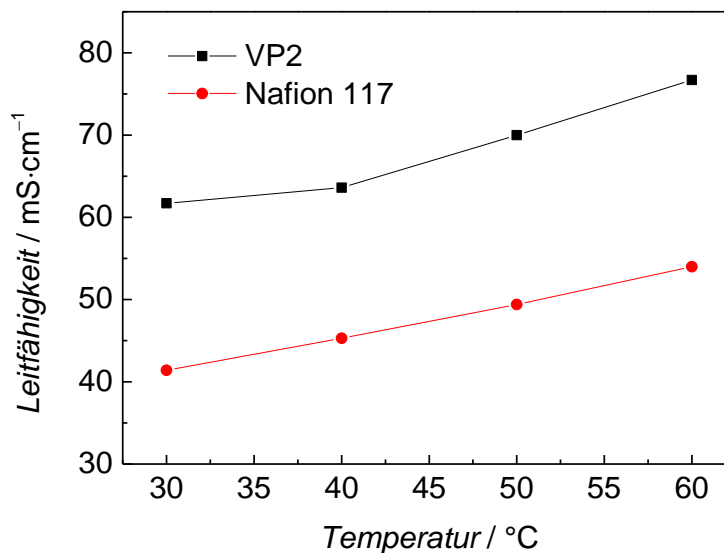


Abb. 24: Leitfähigkeit von VP2 und Nafion 117 im Bereich der typischen Betriebstemperaturen für Brennstoffzellen und Vanadium-Redox-Flow-Batterien.

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist deutlich zu sehen. Der erwartete Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur geht auf eine höhere Beweglichkeit der Ionen bei höheren Temperaturen zurück. Dabei weist die vernetzte Membran VP2 eine höhere Leitfähigkeit als Nafion 117 auf. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die vernetzte Membran einen hohen Pfropfgrad von 284% enthält, was ebenfalls zur besseren Leitfähigkeit beiträgt. Außerdem werden eine Ionenaustauschkapazität von $2,89 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ und eine Wasseraufnahme von 230% von VP2 bestimmt.

Brennstoffzellenmessung

Die sulfonierte Polymermembran VP2 wurde in einer H_2/O_2 Brennstoffzelle gemessen. Bei jeder Temperatur läuft eine Messung bei konstanter Stromdichte von $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 5 Stunden. Nach jeder Dauermessung wird eine Polarisationskurve aufgenommen. Dadurch wird der Innenwiderstand der PEM ermittelt. Für alle Messungen wird eine offene Zellspannung von ca. 0,98 V aufgenommen. Abbildung 25 zeigt die Entwicklung der Leistungsdichte von VP2 bei verschiedenen Betriebstemperaturen auf. Die Sprünge der Kurven sind auf den Austausch des Hydridspeichers von H_2 zurückzuführen.

Wie erwartet, nimmt die Leistungsdichte bei Betrachtung der Endpunkte jeder Kurve von 30 bis 50 °C immer zu. Die steigende Betriebstemperatur begünstigt die chemischen Prozesse auf den Elektroden und die Diffusion der Protonen in der Messzelle. Die Leistungsdichte von VP2 mit $132 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist erheblich höher als die von Nafion 117 ($122 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 50 °C). Die Messdaten der Polarisationskurven werden in Abbildung 26 illustriert. Die ohmschen Widerstände werden aus der Steigung der Kurven im Bereich zwischen $120\text{--}320 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestimmt. Wie gezeigt, sinkt der Widerstand der PEM mit zunehmender Betriebstemperatur von 30 °C auf 50

°C. Bei 50 °C zeigt die PEM einen sehr niedrigen Innenwiderstand von 21 mΩ. Unter den gleichen Bedingungen beträgt der Widerstand einer Nafion 117 Membran 34 mΩ [137].

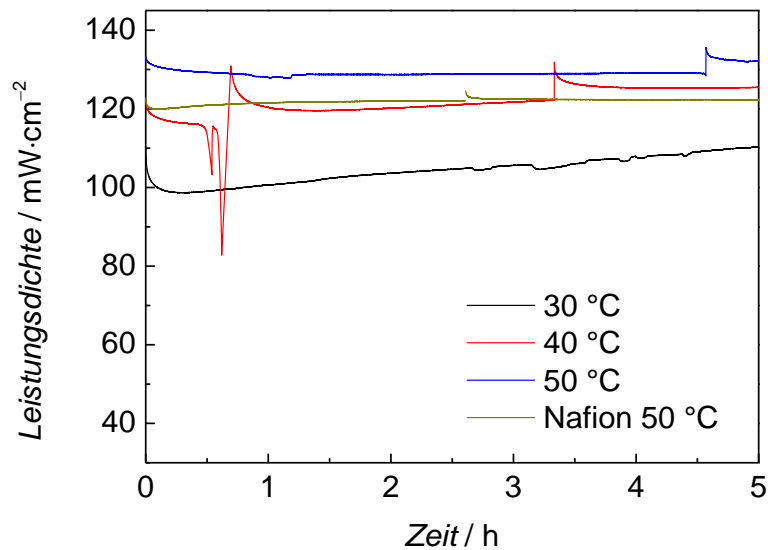


Abb. 25: Dauermessung im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C für VP2 und Nafion 117.

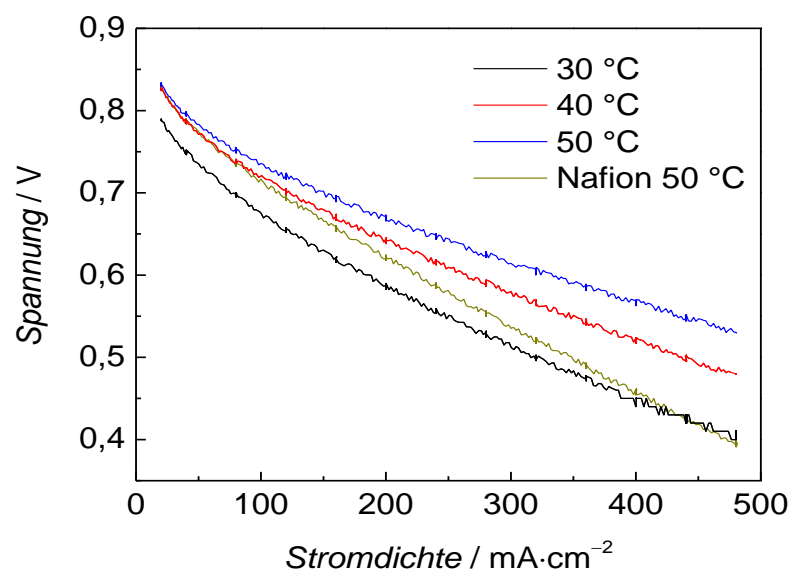


Abb. 26: Polarisationskurven der PEM VP2 bei verschiedenen Temperaturen mit Nafion 117 als Referenz.

Diese Tendenz ist ähnlich wie die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie. Auch die hohe Ionenaustauschkapazität erklärt die bessere Leitung der synthetisierten PEM VP2 in der Brennstoffzelle im Vergleich zu Nafion. Alle Kenngrößen dieser Brennstoffzellenmessungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tab. 7: Leitungsdichte und der Widerstand von VP2 in der Brennstoffzelle von 30 bis 50 °C.

| Probe | Betriebstemperatur / °C | Leistungsdichte / $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Widerstand / $\text{m}\Omega$ |
|------------|----------------------------|---|----------------------------------|
| VP2 | 30 | 118 | 26 |
| VP2 | 40 | 128 | 24 |
| VP2 | 50 | 134 | 21 |
| Nafion 117 | 50 | 124 | 34 |

Zugdehnungsversuch

Um die Durchlässigkeit der PEM für die Vanadium-Ionen zu reduzieren, wurde die Polymermembran VP5 ($x_1 = 80$ °C, $x_2 = 50$ %, $x_3 = 50$ kGy) mit einem relativ hohen *PG* von 230% für den VRFB-Test benutzt. Vor der Messung in der Batterie wurde die mechanische Stabilität der PEM mit der Zugdehnungsmaschine erforscht. Zudem wurden die Ergebnisse eine Polymermembran PG225 (*PG* = 225%) ohne Vernetzer als Referenz verwendet. Die Daten werden in Abbildung 27 gezeigt.

Es ist auffällig, dass die Verwendung des Vernetzers einen positiven Einfluss auf die Stabilität der PEM hat. Im Vergleich zu der PEM ohne Vernetzer zeigt die vernetzte Membran mit dem dreidimensionalen Netzwerk eine deutlich höhere Bruchdehnung von 53%. Ihre Zugfestigkeit (R_m), das Elastische Modul (E) und die Bruchdehnung (\mathcal{E}) werden in Tabelle 8 dargestellt.

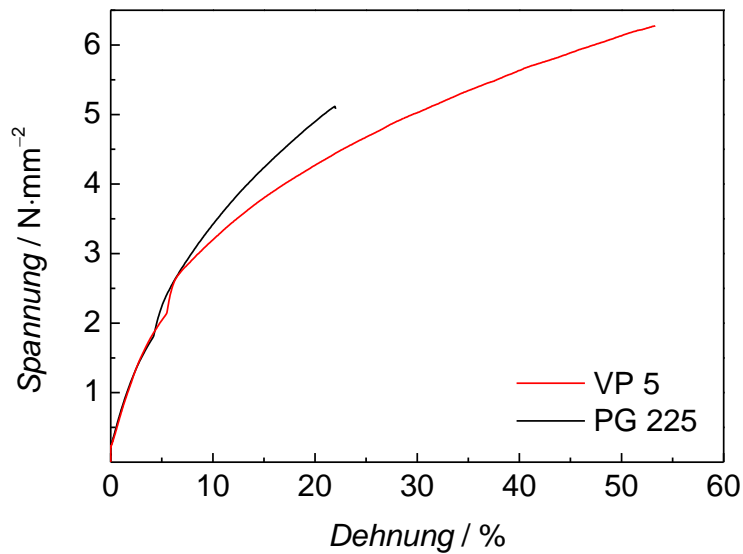


Abb. 27: Mechanische Stabilität der PEM mit und ohne die Verwendung des Vernetzers.

Tab. 8: Kenngrößen der Zugdehnungsmessung für PEM mit und ohne Vernetzer.

| Probe | $R_m / \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ | $E / \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ | $\varepsilon / \%$ |
|-------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| VP5 | 6,28 | 43,3 | 53,3 |
| PG225 | 5,12 | 49,9 | 22,0 |

Vanadium–Redox–Flow–Batterietest

Die mechanische Stabilität von VP5 ist ausreichend für einen Batterietest. VP5 enthält zusätzlich eine hohe Ionenaustauschkapazität (*IEC*) von $2,24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ und eine Wasseraufnahme von 194% bei Raumtemperatur. Deshalb wird eine hohe Leitfähigkeit in der Vanadium–Redox–Flow–Batterie (VRFB) erwartet. Es wurden 10 Lade– und Entladezyklen (LEZ) durchgeführt. Polarisationskurven wurden vor und nach der LEZ gemessen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 28 gezeigt.

Zum Vergleich stehen entsprechende Werte von Nafion 117 zur Verfügung. Die Daten zeigen, dass die vernetzte Polymermembran im VRFB-System gut funktioniert. Im Vergleich zu Nafion 117 wird eine sehr viel höhere Leistungsdichte von mehr als $400 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ beobachtet, während dieser Wert für Nafion unter $300 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegt. Bei beiden Membranen wird eine Senkung der Spannungen für alle Stromdichten nach 10 LEZ bemerkt. Die maximale Leistungsdichte nimmt für VP5 um 10% und für die Nafion 117 um 3% ab.

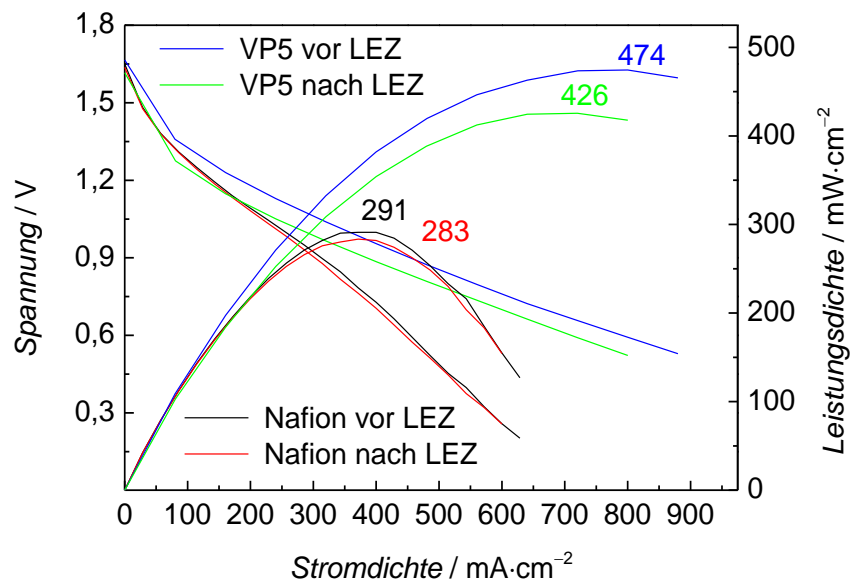


Abb. 28: Polarisationskurve von VP5 und Nafion 117.

Durch den Crossover-Effekt verändert sich die Konzentration der Vanadiumionen in beiden Elektrolyttanks und führt zu einer verringerten Kapazität der Batterie. Um den negativen Einfluss der Konzentrationsveränderung auf die Messergebnisse zu reduzieren, wurden die Elektrolyten aus beiden Tanks gesammelt, durchgemischt und wieder auf die zwei Behälter verteilt. Nach den 10 LEZ fällt die Zellspannung von 1,66 V auf 1,62 V wegen der sinkenden Batteriekapazität ab. Jedoch ändert sich

die Steigung der Polarisationskurve nach 10 LEZ nicht, was darauf hinweist, dass die Membran bei der Messung nicht beschädigt wurde.

Abbildung 29 zeigt die Spannung der Zelle im geladenen und entladenen Zustand in den Zyklen. Der erste Zyklus dauert ungefähr 10 Stunden. Im Vergleich dazu wird die Zeit des letzten Zyklus ein bisschen reduziert. Die kürzere Zeit bedeutet eine sinkende Kapazität der Zelle. Daraus kann die Coulomb-Effizienz der PEM nach Gleichung 5 ermittelt werden. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Abbildung 30 aufgetragen.

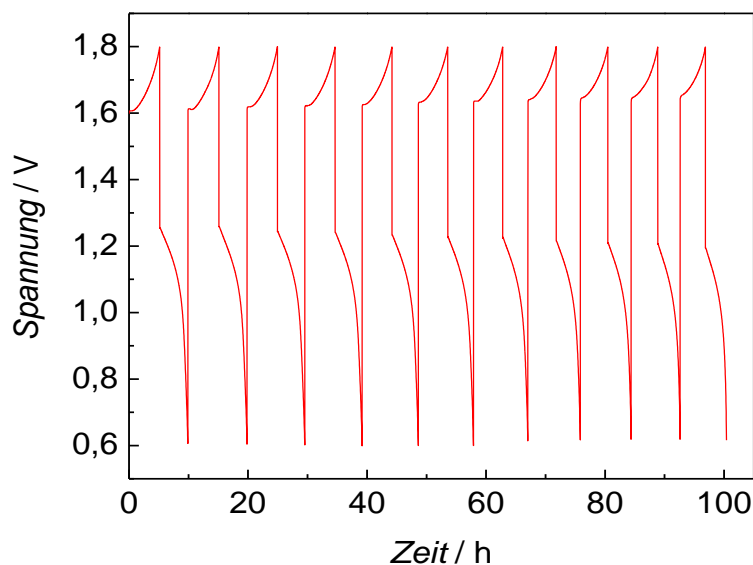


Abb. 29: 10 Lade- und Entladezyklen für die PEM VP5.

Es ist auffällig, dass die Coulomb-Effizienz der vernetzten Membran VP5 über den gesamten Bereich höher als die der Membran ohne Vernetzer (PG225) ist. Dieses Phänomen lässt sich dahingehend interpretieren, dass die vernetzte Membran einen reduzierten Crossover-Effekt zeigt. Die Verbesserung der Coulomb-Effizienz, die für die mit MBAA synthetisierte Membran beobachtet wird, ähnelt den zuvor veröffentlichten Ergebnissen [140], wobei 1,4-Butandioldiacrylat als Vernetzer dient. In beiden Fällen

befinden sich die vernetzten Membranen jedoch unter dem Niveau von Nafion 117. Mit dem hohen Pfropfgrad ist die Polymermembran nach der Reaktion vielmals größer als das Grundmaterial geworden. Dies kann zu einem höheren Crossover-Effekt im Vergleich zu Nafion führen.

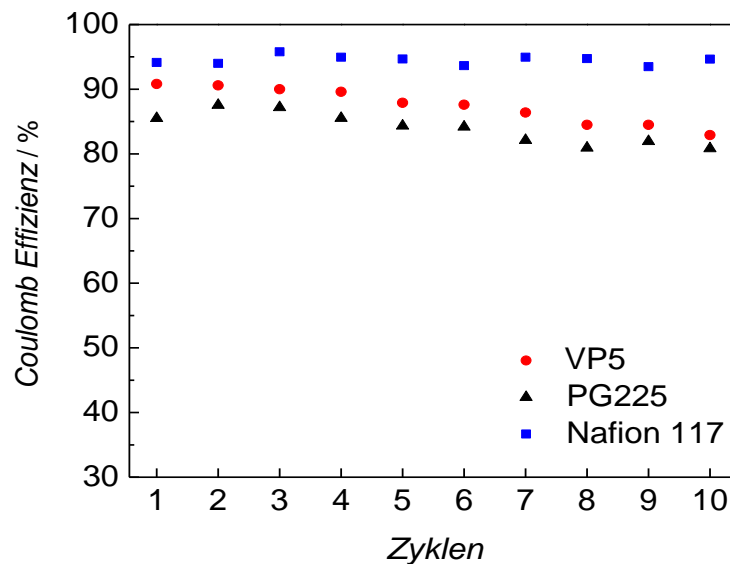


Abb. 30: Coulomb-Effizient für die mit MBAA vernetzte PEM VP5, die PEM PG225 ohne Vernetzer und Nafion 117 als Referenzen.

4.2 Herstellung und Charakterisierung der Polymermembran auf Basis von AMPS

Nach unserem Wissen gelten Sulfonsäuregruppen zusammen mit Wasser als Protonenleiter in einer PEM für NT-PEMFC. Deswegen wurden die Monomer GMA, HEMA usw. in der PEM-Synthese verwendet. Dafür wurden die Sulfonsäuregruppen durch Modifikation (Sulfonierung) der funktionellen Gruppen, wie Epoxidgruppe oder OH Gruppe in die Polymermembran eingeführt. In diesem Abschnitt wird die Pfropfung von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), bei dem die Sulfonsäuregruppe bereits vorhanden ist, auf die Grundmaterialien

untersucht. Es findet praktisch keine Homopolymerisation von AMPS auf die Grundfolie statt. Vermutlich geht dieses auf die schwere Zugänglichkeit zwischen den auf der Folie festgestellten Radikalen und den negativ geladenen Säuregruppen zurück. Zum Erreichen eines guten Pfropfgrades werden Comonomere für AMPS in der Pfropfpolymerisation benutzt. In der folgenden Untersuchung geht es um die Copolymerisation von AMPS und HEMA auf die fluorierte Basisfolie. Aufgrund der Ergebnisse von Vorversuchen wird ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und DMF für diese Versuche verwendet. Die fluorierten Folien, welche mit 100 kGy Elektronen aktiviert werden, und 30 Vol.-% Monomeranteil werden als Standardwerte verwendet.

4.2.1 Copolymerisation von AMPS und HEMA

4.2.1.1 Synthese von ETFE-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA)

Untersuchung der Reaktionstemperatur

Für die Pfropfpolymerisation von AMPS und HEMA auf ETFE-Folie wird zuerst der Einfluss der Temperatur auf den erhaltenen Pfropfgrad (*PG*) und die entsprechende spezifische Leitfähigkeit untersucht. Dies wird in Tabelle 9 aufgezeigt. Die gemessene Leitfähigkeit bezieht sich auf der Polymermembran ohne Sulfonierung.

Wie erwartet ist der *PG* abhängig von der Reaktionstemperatur. Ab 70 °C werden die Polymermembranen mit einem *PG* von mehr als 350% erhalten, da die Diffusion der Monomere bei höherer Temperatur schneller ist. Mit steigender Temperatur bis 80 °C nimmt der *PG* anschließend wieder ab. Ein Grund dafür kann die erhöhte Terminierung der Copolymerisation durch das Erwärmen sein. Zudem ist die Reaktionslösung bei hoher Temperatur sehr viskos, dabei ist die Diffusion der Monomere erschwert. Die

Kontaktmöglichkeit zwischen den Monomeren und der Grundfolie wird reduziert.

ETFE-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) Membranen enthalten schon spezifische Leitfähigkeiten ohne zusätzliche Sulfonierung. Besonders bei 70 °C besitzt die PEM einen sehr hohen *PG* mit einer Leitfähigkeit von 42 mS·cm⁻¹. Im Vergleich dazu beträgt die Leitfähigkeit der PEM bei 80 °C ein ähnlicher Wert der Leitfähigkeiten 38,7 mS·cm⁻¹ mit einem relativ niedrigen *PG* von 390%. Dies resultiert vermutlich durch den großen Gehalt an AMPS in der Probe. Es ist auffällig, dass die unter 70 °C synthetisierten PEMs keine Leitfähigkeiten zeigen. Das bedeutet, dass die PEMs unvollständig durchgepfropft wurden. Weil der Transport der Protonen in der PEM auf die Existenz von dichtgepackten Seitenketten mit funktionellen Gruppen, wie Sulfonsäuregruppe basieren. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion bei 70 °C besser als bei anderen Temperaturen verläuft.

Tab. 9: *PG* und spezifische Leitfähigkeit (*L*) ohne die Sulfonierung bei unterschiedlichen Temperaturen.

| Probe | <i>T</i> / °C | AMPS: HEMA / mol-% | Wasser: DMF / Vol.-% | <i>PG</i> / % | <i>L</i> / mS·cm ⁻¹ |
|--------|------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|
| AH-E-2 | 60 | 50: 50 | 60: 40 | 92 | — |
| AH-E-1 | 65 | 50: 50 | 60: 40 | 53 | — |
| AH-E-5 | 70 | 50: 50 | 60: 40 | 749 | 42,4 |
| AH-E-6 | 75 | 50: 50 | 60: 40 | 609 | 20,2 |
| AH-E-7 | 80 | 50: 50 | 60: 40 | 390 | 38,7 |

—: isolierte Polymermembran, keine Leitfähigkeit

Untersuchung des Monomerverhältnisses

Die Menge der eingesetzten Monomere spielt eine wichtige Rolle bei der Copolymerisation. Falls AMPS im Monomer-Anteil zu gering ist, reagiert

die aktive Folie meistens mit dem anderen Monomer HEMA. Im Experiment wird der AMPS-Anteil im Ansatz von 30 mol-% bis 60 mol-% mit einer Schrittweite von 10 mol-% variiert. Die Reaktionsbedingungen und die entsprechenden Daten werden in Tabelle 10 aufgeführt.

Nach den Ergebnissen zeigt sich, dass zu viel AMPS unnötig zum Erreichen eines hohen *PG ist*. Ab 60 °C homopolymerisiert AMPS im Wasser sehr leicht. Außerdem zeigen AMPS und PAMPS wegen ihrer Sulfonsäuregruppen eine ausgezeichnete Wasseraufnahmefähigkeit. Praktisch verursacht die Verwendung einer großen Menge von AMPS in der Reaktionsmischung eine hohe Viskosität. Dadurch wird der Stofftransport im Prozess verhindert. Das Maximum von 749% entsteht mit 50 mol-% AMPS im Monomeranteil. Die Leitfähigkeit verhält sich analog zum Pfropfgrad.

Tab. 10: *PG* und spezifische Leitfähigkeit (*L*) ohne die Sulfonierung mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen im Ansatz.

| Probe | <i>T</i> / °C | AMPS: HEMA / mol-% | Wasser: DMF / Vol.-% | <i>PG</i> / % | <i>L</i> / mS·cm ⁻¹ |
|---------|------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|
| AH-E-10 | 70 | 30: 70 | 60: 40 | 290 | – |
| AH-E-4 | 70 | 40: 60 | 60: 40 | 509 | 21,9 |
| AH-E-5 | 70 | 50: 50 | 60: 40 | 749 | 39,1 |
| AH-E-11 | 70 | 60: 40 | 60: 40 | 117 | 4,0 |

–: isolierte Polymermembran, keine Leitfähigkeit

Untersuchung der Lösungsmittel

Mit ausgewähltem AMPS-Gehalt von 50 mol-% werden 5 Versuchsreihen in verschiedenen Verhältnissen zwischen Wasser und DMF als Lösungsmittel bei 70 °C durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 11.

Der *PG* und die Leitfähigkeit erhöhen sich zuerst mit zunehmendem Gehalt von Wasser im Lösungsmittel bis 60 Vol.-%, wo die maximalen Werte von 749% und $42 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht werden. Danach sinken der *PG* und die spezifische Leitfähigkeit bei 70 Vol.-% Wasser auf 340% bzw. $20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ab.

Tab. 11: Variation des Wasser/DMF Verhältnisses; *PGs* und spezifische Leitfähigkeit (*L*) ohne die Sulfonierung

| Probe | <i>T</i> / °C | AMPS: HEMA / mol-% | Wasser: DMF / Vol.-% | <i>PG</i> / % | <i>L</i> / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
|---------|------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|--|
| AH-E-8 | 70 | 50: 50 | 30: 70 | 257 | 18,2 |
| AH-E-12 | 70 | 50: 50 | 40: 60 | 400 | 35,3 |
| AH-E-3 | 70 | 50: 50 | 50: 50 | 408 | 32,9 |
| AH-E-5 | 70 | 50: 50 | 60: 40 | 749 | 42,4 |
| AH-E-9 | 70 | 50: 50 | 70: 30 | 337 | 19,3 |

Es ist deutlich zu sehen, dass am Anfang der steigende Wasser-Anteil die Pffropfpolymerisation begünstigt. Praktisch verursacht zu viel Wasser jedoch ein viskoses Gel in der Reaktionsmischung, dadurch sinkt die Kontaktierung zwischen den Monomeren und der Grundfolie. Deshalb wird der optimale Wasser-Anteil im Lösungsmittel bei 60 Vol.-% unter diese Reaktionsbedingung bestimmt.

4.2.1.2 Synthese von PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA)

Untersuchung der Reaktionstemperatur

Für alle Pffropfpolymerisationen von AMPS und HEMA auf PVDF-Folien wird ein Monomer-Anteil von 30 mol-% verwendet. Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die Polymerisation wird mit einem

AMPS-Anteil von 50 mol-% in der Monomerphase und 60 Vol.-% Wasser im Lösungsmittel gearbeitet.

Tab. 12: Variation der Temperatur; erhaltene *PGs* und spezifische Leitfähigkeit (*L*) ohne die Sulfonierung.

| Probe | <i>T</i> / °C | AMPS: HEMA / mol-% | Wasser: DMF / Vol.-% | <i>PG</i> / % | <i>L</i> / mS·cm ⁻¹ |
|---------|------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|
| AH-E-8 | 70 | 50: 50 | 60: 40 | 491 | 19,9 |
| AH-E-12 | 75 | 50: 50 | 60: 40 | 414 | 23,4 |
| AH-E-3 | 80 | 50: 50 | 60: 40 | 335 | 24,6 |

In vorherigen Versuchen wurde mehrmals übergeprüft, dass die Reaktion unter 65 °C nicht gut verlaufen kann. Daher wird ein Temperaturbereich von 70 über 75 bis 80 °C (siehe Tab. 12) angenommen. Im Allgemeinen ist der Pfropfgrad negativ proportional zur Reaktionstemperatur. Bei 70 °C wird ein Wert von 491% erreicht, während der *PG* bei 80 °C 335% beträgt. Diese Abnahme kann durch die reduzierte Reaktionszeit, wegen des intensiven Gelierens der Reaktionslösung bei hoher Temperatur, erklärt werden. Im Versuch wird beobachtet, dass die Lösung bei 70 °C nach ca. 3 Stunden und bei 80 °C nach ca. 2 Stunden geliert. Dagegen steigt die entsprechende Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Eine steigende Temperatur bedeutet eine erhöhte Aktivität des Monomers, damit mehr Monomere auf die Folie aufgefropft werden kann. In den Versuchsreihen zeigt die bei 80 °C hergestellte PEM eine maximale Leitfähigkeit vor der Sulfonierung von 24,6 mS·cm⁻¹. 75 °C wird jedoch als die beste Temperatur ausgewählt, weil bei der Temperatur die Polymermembran eine sehr ähnliche Leitfähigkeit von 23,4 mS·cm⁻¹ besitzt und der höchsten *PG* von mehr als 400% erreicht, auch geliert die Lösung später. Dies weist auf eine große Menge an die polymerisierten verbundenen Monomermolekülen hin. Es wird erwartet,

dass die Leitfähigkeit nach der Sulfonierung höher ist als die bei 80 °C synthetisierte Polymermembran mit einem *PG* von 335%.

Untersuchung der Zusammensetzung der Monomermischung

Wie im ETFE-System wird der AMPS-Gehalt in der Monomermischung von 30 mol.-%, 40 mol.-% 50 mol.-% bis 60 mol.-% für PVDF-Folien variiert. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tab. 13: Unterschiedliche Monomerverhältnissen im Ansatz; erhaltene *PGs* und spezifische Leitfähigkeit (*L*) ohne die Sulfonierung.

| Probe | <i>T</i> / °C | AMPS: HEMA / mol.-% | Wasser: DMF / Vol.-% | <i>PG</i> / % | <i>L</i> / mS·cm ⁻¹ |
|---------|------------------|------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|
| AH-P-12 | 70 | 30: 70 | 60: 40 | 748 | 11,0 |
| AH-P-6 | 70 | 40: 60 | 60: 40 | 413 | 16,4 |
| AH-P-7 | 70 | 50: 50 | 60: 40 | 491 | 18,3 |
| AH-P-13 | 70 | 60: 40 | 60: 40 | 481 | 44,1 |

Für PVDF-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) sind die *PGs* ebenfalls abhängig vom AMPS-Anteil und erreichen Werte zwischen 400 bis 750%. Der *PG* sinkt mit der Menge des verwendeten AMPS im Ansatz. Als Ursache für diese Ergebnisse kommt die an Anfang dieser Kapitel beschriebene schwerere Zugänglichkeit zwischen AMPS und dem Grundmaterial in Frage. Die Leitfähigkeiten der PEMs verhalten sich mit einer umgekehrten Tendenz. Der maximale Wert von 44,1 mS·cm⁻¹ wird bei 60 mol.-% AMPS mit einem *PG* von knapp 500% gefunden. Dagegen wird eine Leitfähigkeit ohne die Sulfonierung von 11,0 mS·cm⁻¹ bei einem Anteil von 30 mol.-% AMPS (*PG* = 748%) erhalten. Besonders für die zwei Proben AH-P-7 und AH-P-13, bei welchen mit fast identischem *PG* aber ein großer Unterschied zwischen

ihrer Leitfähigkeit bemerkt wird. Es beschreibt einen höheren AMPS-Anteil im Copolymer mit mehr AMPS im Ansatz.

Untersuchung der Lösungsmittel

Das Verhältnis zwischen Wasser und DMF im Lösungsmittel hat auch einen Einfluss auf die Pfropfpolymerisation von AMPS und HEMA. Weil die PVDF-Folie sich in DMF löst, darf das reine DMF nicht als Lösungsmittel benutzt werden. In der Voruntersuchung wird ein Anteil von 30 Vol.-% Wasser in der Copolymerisation benutzt. Die erhaltene Polymermembran wurde jedoch durch die große Menge von DMF in der Lösung deutlich beschädigt und zeigte dieses durch eine gelbe Verfärbung an. Deswegen wird der Wasser-Anteil von 40 bis 70 Vol.-% mit einem Intervall von 10 Vol.-% variiert.

Tab. 14: Variation des Wasser/DMF Verhältnisses; erhaltene *PGs* und spezifische Leitfähigkeit (*L*) ohne die Sulfonierung.

| Probe | <i>T</i> / °C | AMPS: HEMA / mol-% | Wasser: DMF / Vol.-% | <i>PG</i> / % | <i>L</i> / mS·cm ⁻¹ |
|---------|------------------|-----------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|
| AH-P-10 | 70 | 50: 50 | 40: 60 | 250 | – |
| AH-P-14 | 70 | 50: 50 | 50: 50 | 439 | 39,7 |
| AH-P-7 | 70 | 50: 50 | 60: 40 | 491 | 18,3 |
| AH-P-11 | 70 | 50: 50 | 70: 30 | 503 | 18,4 |

–: isolierte Polymermembran, keine Leitfähigkeit

Wie in Tabelle 14 gezeigt, erhöht sich der *PG* der gepfropften PVDF-Folien mit zunehmender Menge von Wasser im Lösungsmittel. Es deutet darauf hin, dass die Pfropfpolymerisation bevorzugt in wässriger Lösung stattfindet. Dagegen zeigt die sinkende Leitfähigkeit die Anwesenheit eines steigenden Anteils von HEMA im Copolymer, nämlich eine erhöhte Reaktivität von

HEMA in Wasser. Für den Pfropfgrad wird ein Maximum von 503% bei 70 Vol.-% Wasser erreicht. Diese PEM zeigt aber relativ eine kleine Leitfähigkeit von $18,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Um das Optimum für den *PG* und die Leitfähigkeit zu erhalten, sollte 50 Vol.-% Wasser im Lösungsmittel als beste Reaktionsbedingungen ausgewählt werden. Dabei enthält die PEM eine sehr gute Leitfähigkeit von $40 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Außerdem führt ihr *PG* von 435% zu einer höheren spezifischen Leitfähigkeit nach einer effektiven Sulfonierung.

Untersuchung der Zusammensetzung von PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA)

In diesem Abschnitt werden die Reaktionstemperatur, die Verhältnisse der Monomere, sowie das Lösungsmittel für die Pfropfpolymerisation von AMPS und HEMA auf die Grundfolien separat untersucht. Zum besseren Verständnis des ganzen Systems wird die PVDF-Folie wegen ihres guten Quellen-Verhalten im Lösungsmittelgemisch $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ zur weiteren Forschung ausgewählt.

Für PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA) enthält AMPS bereits die Sulfonsäuregruppe, während HEMA eine zusätzliche Sulfonierungsreaktion braucht, um die Säuregruppe einzuführen. Deswegen ist es wünschenswert, den AMPS-Anteil im Copolymer zu erhöhen. Es wurde beobachtet, dass die Pfropfpolymerisation der Polymermembran (ohne Sulfonierung) mit 60 mol-% AMPS im Ansatz deutlich effizienter als mit einem Anteil von 30 mol-% bis 50 mol-% funktioniert. Die Ergebnisse sollten im Folgenden nochmals überprüft werden, ob wirklich mehr AMPS im Polymer mit steigender Menge von AMPS im Ansatz eingebaut wird. Außerdem wird auch ein höherer Anteil von 70 mol-% AMPS im Versuch ausprobiert. Ein paar Versuche werden mit dem variierten AMPS-Anteil an den Monomeren bei 70°C durchgeführt. Es werden die Ergebnisse von 3 verschiedenen

Versuchen mit 40 Vol.-% Monomeranteil in Tabelle 15 gezeigt und anschließend diskutiert.

Tab. 15: Ergebnisse zur Bestimmung des optimalen AMPS-Anteils für weitere Versuche.

| Probe | Dosis / kGy | AMPS: HEMA / mol-% | Wasser: DMF / Vol.-% | <i>PG</i> / % |
|---------|----------------|-----------------------|-------------------------|------------------|
| AH-P-15 | 150 | 40: 60 | 50: 50 | 712 |
| AH-P-16 | 125 | 60: 40 | 50: 50 | 710 |
| AH-P-17 | 125 | 70: 30 | 50: 50 | 139 |

Aufgrund des Vergleichs der Pfropfgrade wird bewiesen, dass mehr als 60 mol-% AMPS im Ansatz nicht maßgeblich zum großen *PG* beiträgt. Zu viel Monomere führt zu einer schnellen Polymerisation im Lösungsmittel. Die hohe Viskosität der Mischung erschwert den Stofftransport in der Pfropfpolymerisation. Dagegen zeigen AH-P-15 und AH-P-16 mit 40 bzw. 60 mol-% AMPS im Ansatz sehr große *PGs*. Es wurden *PGs* von mehr als 700% erreicht. Mit den sehr ähnlichen *PGs* werden die zwei PEMs mit Hilfe der Elementaranalyse (siehe Tab. 16) und der Titration (siehe Tab. 17) analysiert. Die Ergebnisse werden miteinander verglichen.

Tab. 16: Ergebnisse der Elementaranalysen und die ermittelten Polymerzusammensetzungen für die PEMs AH-P-15 und AH-P-16.

| Probe | Schwefel in der PEM Gew.-% | AMPS im Ansatz / mol-% | AMPS im Polymer / mol-% |
|---------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| AH-P-15 | 2,2 | 40 | 11 |
| AH-P-16 | 3,7 | 60 | 20 |

Da AMPS das Element Schwefel besitzt, kann die Polymerzusammensetzung der PVDF-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) PEM bei bekanntem *PG* mittels der Elementaranalyse bestimmt werden. Die Messdaten und die berechnete Zusammensetzung der Polymere für beiden PEMs werden in Tabelle 16 gezeigt. Die Daten zeigen, HEMA wird bevorzugt in der Polymerisation von HEMA und AMPS copolymerisiert. Mehr AMPS im Ansatz bringt jedoch einen zunehmenden AMPS-Anteil im Copolymer.

Neben der Elementaranalyse werden die zwei PEMs auch durch Base-Säure-Titration untersucht. Damit wird die Säuremenge der PEMs bestimmt. In Tabelle 17 werden die Daten der Titration und die daraus berechneten *IEC*-Werte aufgelistet.

Tab. 17: Experimentelle Daten der Titration und der daraus berechneten *IEC*-Werte.

| Probe | verbrauchte H ₂ SO ₄ / mL | <i>IEC</i> / mmol·g ⁻¹ |
|----------|---|-----------------------------------|
| Referenz | 9,87 | – |
| AH-P-15 | 8,90 | 0,81 |
| AH-P-16 | 7,77 | 1,66 |

Mit dem Anstieg des AMPS-Anteils im Polymer verdoppelt sich der *IEC*-Wert mit 60 mol-% APMS im Ansatz. Es wird bestätigt, dass ein zunehmender AMPS-Anteil bis 60 mol-% das Pfropfen von AMPS auf die Grund-Folie begünstigt.

Vernetzte PVDF-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) Folien

Zur Untersuchung der vernetzten PVDF-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) Folien wird eine Reihe von Pfropfpolymerisation von AMPS und HEMA 3 h bei 70

°C mit verschiedener Zugabezeit des Vernetzers (MBAA) durchgeführt. Um eine zu viskose Reaktionslösung zu vermeiden, wird ein Verhältnis von Wasser und DMF 40: 60 in Vol.-% verwendet. Die Reaktionsbedingungen befinden sich in Tabelle 18.

Tab. 18: Reaktionsbedingungen für die Pfropfpolymerisation mit dem Vernetzungsmittel.

| Dosis / kGy | Monomeranteil / Vol.-% | AMPS: HEMA: MBAA / mol-% | Wasser: DMF / Vol.-% |
|----------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 100 kGy | 40 | 58: 40: 2 | 40: 60 |

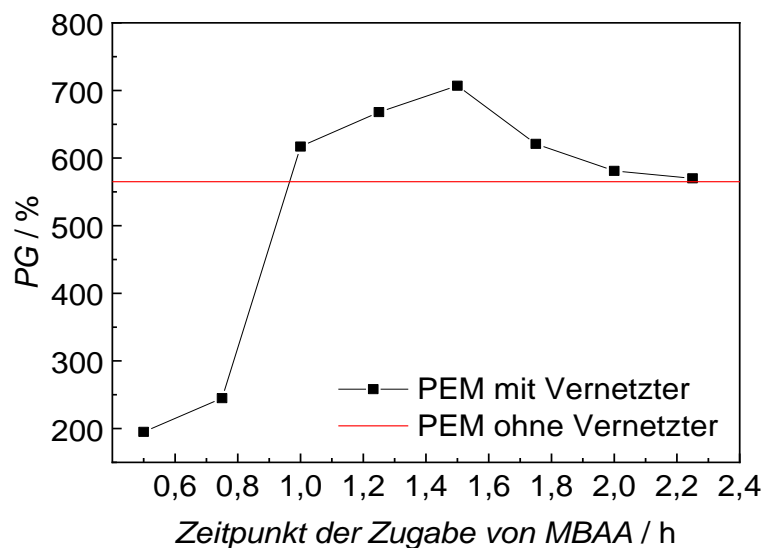


Abb. 31: Verhalten des PGs mit verschiedener Zugabezeit von MBAA.

Als Referenz wird eine gepfropfte Membran AH-P-18 ohne Vernetzer im Ansatz unter den gleichen Reaktionsbedingungen vorbereitet und verwendet. Die erhaltenen Polymermembranen mit oder ohne die Verwendung des Vernetzers werden in Abbildung 31 miteinander

verglichen. Die vollständigen Versuchsdaten sind in Tabelle 36 im Anhang zu finden.

Die rote Linie bedeutet das Niveau des Pfropfgrads der Referenzprobe von 565%. Es wurde bemerkt, dass eine frühere Zugabe von MBAA zur schnelleren Gelierung der Reaktionsmischung führen kann. Aufgrund der Gelierung mussten die ersten zwei Versuche mit einer Zugabezeit von MBAA nach 30 und 45 Minuten nach nur einer Stunde abgebrochen werden. Die viskose Reaktionsmischung kann die Beweglichkeit der Monomere und die entsprechende Pfropfpolymerisation erschweren. Wenn man den Vernetzer nach 30 Minuten nach dem Reaktionsstart zu der Mischung hinzufügt, beträgt der *PG* knapp 200%. Erst mit einer Zugabezeit nach einer bis zwei Stunden besitzt die vernetzte Polymermembran einen höheren *PG* als die hergestellte PEM ohne Vernetzer. Bei einer Verzögerung der Zugabe von MBAA nach zwei Stunden nähert sich der *PG* an den *PG* der Referenz an. Vermutlich ist die Pfropfpolymerisation nach zweistündiger Reaktionszeit fast am Ende und daher hat die späte Zugabe von MBAA nur noch wenig Effekt.

Synthese von PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA) mit Vorbehandlung

Weil DMF die PVDF-Folie auflöst, wurde untersucht, wie das Wachstumsverhalten der gepfropften Membran durch die Vorbehandlung der Ausgangsfolie (Quellen im Lösungsmittelgemisch von DMF/H₂O) beeinflusst wird. In der Vorbehandlung werden die Grundfolien in einem Lösungsmittelgemisch eine gewisse Zeit quellen gelassen. Die anschließende Pfropfpolymerisation verläuft mit einem Monomeranteil von 40 Vol.-% bei 70 °C. Der Anteil von AMPS in der Monomerphase und das Volumen von DMF im Lösungsmittel betragen 50 mol-% bzw. 50 Vol.-%.

150 kGy PVDF–Folie

Die mit 150 kGy Elektronen aktivierte Grundfolie, die viel Radikale besitzt, wurde in Experimenten verwendet. Als Referenz wurde eine Reihe von Polymermembranen mit derselben Reaktionsbedingung ohne Vorbehandlung synthetisiert. Tabelle 19 zeigt die Abhängigkeit des erhaltenen Pfropfgrades bei verschiedener Reaktionszeit von 0,5 bis 4 h.

Tab. 19: Erhaltene Pfropfgrade in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ohne Vorbehandlung.

| Probe | Reaktionszeit / h | <i>PG</i> / % |
|---------|-------------------|---------------|
| AH–P–20 | 0,5 | 78 |
| AH–P–21 | 1 | 234 |
| AH–P–22 | 2 | 377 |
| AH–P–23 | 3 | 740 |
| AH–P–24 | 4 | 790 |

In den Versuchen ohne Vorbehandlung wachsen die gepfropften Membranen innerhalb der ersten 2 Stunden linear und danach steigt der *PG* sprunghaft an. Zum Schluss wird ein Maximum von fast 800% nach 4 Stunden erreicht.

Für die Versuche mit Vorbehandlung wurde geplant, dass die Membranen 2 Stunden bei Raumtemperatur (RT) in einem Lösungsmittelgemisch aus DMF und Wasser mit gleichem Verhältnis der späteren Pfropfpolymerisation gelegt wird. Im Vorgang der anschließenden Pfropfpolymerisation wachsen die zwei mit Lösungsmittel vorbehandelten Membranen jeweils 2 h und 3 h in der Reaktionsmischung bei 70 °C. Die erhaltenen *PGs* mit und ohne die Vorbehandlung werden in Tabelle 20 verglichen.

Mit einer 2 stündigen Vorbehandlung weist die Polymermembran ein signifikant stärkeres Wachstum mit einer Reaktionszeit von 2 Stunden auf. Auch ein *PG* von ca. 800% wird bereits bei 3 Stunden erreicht. Vermutlich ist der Grund dafür, dass die Grundfolie in der Vorbehandlung quillt. Somit werden die Radikale auf der Membran für das Monomer leichter zugänglich.

Tab. 20: Erhaltene Pfropfgrade in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit und ohne 2 h Vorbehandlung bei RT.

| Probe | Vorbehandlung / h | Temperatur der Vorbehandlung / °C | Reaktionszeit / h | <i>PG</i> / % |
|---------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|------------------|
| AH-P-22 | – | – | 2 | 377 |
| AH-P-23 | – | – | 3 | 740 |
| AH-P-25 | 2 | RT | 2 | 564 |
| AH-P-26 | 2 | RT | 3 | 796 |

Tab. 21: Erhaltene Pfropfgrade in Abhängigkeit der Reaktionszeit mit einer 2 h Vorbehandlung bei 70 °C.

| Probe | Vorbehandlung / h | Temperatur der Vorbehandlung / °C | Reaktionszeit / h | <i>PG</i> / % |
|---------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|------------------|
| AH-P-22 | – | – | 2 | 377 |
| AH-P-23 | – | – | 3 | 740 |
| AH-P-27 | 2 | 70 | 2 | 370 |
| AH-P-28 | 2 | 70 | 3 | 401 |

Statt bei RT wird der Vorbehandlungsschritt auch bei 70 °C untersucht. Die Werte aus Tabelle 21 zeigen, dass die erhaltenen *PGs* sich mit einer Vorbehandlung bei 70 °C im Vergleich zu den Polymermembranen ohne Vorbehandlung verringern. Der *PG* nach einer 3 stündigen Reaktion ist nur halb so groß, wie der der Referenz. Zudem verändert sich die Farbe der Grundfolie von durchsichtig farblos zu gelb nach der Vorbehandlung bei

70 °C. Aufgrund der Farbveränderung wird vermutet, dass sich der Angriff von DMF auf die Grundfolie mit erhöhter Temperatur verstärkt. Es wird vermutet, dass die Radikale nach dieser Zeit schon teilweise reagiert haben. Die Erklärung der Abnahme vom *PG* ist die dadurch verminderte Radikalkonzentration der Grundfolie. Das freie Radikal bei 70 °C ist sehr aktiv. Ohne die Anwesenheit der Monomere kann es aber nur mit sich selbst reagieren. Damit nimmt die Anzahl der Radikale dauerhaft ab.

Tab. 22: Erhaltene Pfropfgrade mit verschiedener Vorbehandlungszeit bei RT.

| Probe | Vorbehandlung / h | Temperatur der Vorbehandlung / °C | Reaktionszeit / h | <i>PG</i> / % |
|---------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|------------------|
| AH-P-22 | – | – | 2 | 377 |
| AH-P-23 | – | – | 3 | 740 |
| AH-P-25 | 2 | RT | 2 | 564 |
| AH-P-26 | 2 | RT | 3 | 796 |
| AH-P-29 | 1 | RT | 2 | 550 |
| AH-P-30 | 1 | RT | 3 | 741 |
| AH-P-31 | 0,5 | RT | 2 | 509 |
| AH-P-32 | 0,5 | RT | 3 | 728 |

Außerdem kann die anschließende Pfropfpolymerisation durch zu lange Vorbehandlungszeit gehemmt werden. Nach den Erkenntnissen wurde die Quellzeit zusätzlich zwischen einer Stunde und 0,5 Stunde (siehe Tab. 22) bei RT variiert, um festzustellen, ob eine reduzierte Quellzeit bereits ausreicht. Es wurde beobachtet, dass die erhaltenen *PGs* mit einer Vorbehandlungszeit von 1 und 2 Stunden nahezu identisch sind. 0,5 Stunde Vorbehandlungszeit reicht noch nicht, um das Wachstum der Polymermembran so gut wie möglich zu verbessern.

Aufgrund des guten Wachstums der Polymermembran durch die Vorbehandlung bei RT wird weiter bestimmt, wie sich die *PGs* mit steigendem DMF-Anteil im Quellungsmittel verhalten. Dafür wurde der Anteil von DMF in der Vorbehandlung von 50 Vol.-% auf 60 Vol.-% erhöht, während der DMF-Anteil in der Pfropfpolymerisation konstant bei 50 Vol.-% bleibt. Die Vorbehandlungszeit wurde zwischen 1 und 2 Stunden variiert. Die entsprechenden *PGs* und die Werte der unter gleicher Reaktionsbedingung produzierten Polymermembran ohne Vorbehandlung werden in Tabelle 23 dargestellt.

Tab. 23: Erhaltene Pfropfgrade mit verschiedener Vorbehandlungszeit bei RT.

| Probe | Vorbehandlung / h | Temperatur der Vorbehandlung / °C | Reaktionszeit / h | <i>PG</i> / % |
|---------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|------------------|
| AH-P-22 | – | – | 2 | 377 |
| AH-P-23 | – | – | 3 | 740 |
| AH-P-33 | 2 | RT | 2 | 587 |
| AH-P-34 | 2 | RT | 3 | 711 |
| AH-P-35 | 1 | RT | 2 | 614 |
| AH-P-36 | 1 | RT | 3 | 801 |

Im Allgemein hat der Vorbehandlungsschritt einen positiven Einfluss auf die Pfropfung der Monomere auf der Basisfolie. Besonders für die Membranen, die 1 Stunde in der DMF/H₂O Lösung vorbehandelt wurden, wachsen die Membranen schnell. Ein *PG* von mehr als 600% wurde schon bei 2 stündiger Polymerisation erhalten und ein Maximum von 800% wurde nach 3 Stunden erreicht.

50 kGy PVDF–Folie

Parallel wurde der Einfluss der Vorbehandlung auf eine Membran, die mit niedriger Bestrahlungsdosis von 50 kGy aktiviert wurde, untersucht. Mit einer Quellzeit von 0,5, 1,25, und 2 Stunden wurden die Vorbehandlungen bei RT durchgeführt. In der Pffropfpolymerisation bleibt der Monomeranteil von 40 Vol.-% wie in den Versuchen zuvor und das Verhältnis zwischen DMF und Wasser im Lösungsmittel beträgt 50 zu 50 in Vol.-%. Zudem wurden die gepfropften Membranen mit passender Reaktionszeit ohne die Vorbehandlung als Referenz vorbereitet. In Abbildung 32 werden die Ergebnisse illustriert.

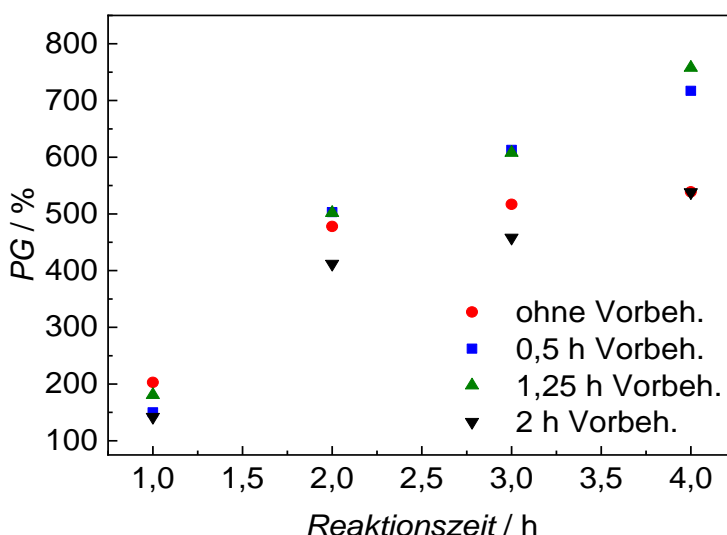


Abb. 32: *PGs* auf 50 kGy PVDF–Folien in Abhängigkeit von verschiedener Reaktionszeit mit und ohne Vorbehandlung bei RT mit 50 Vol.-% DMF.

Im Allgemeinen nimmt der *PG* mit zunehmender Reaktionszeit stetig zu. Im Vergleich zu der Dosis von 150 kGy stehen wenige Radikale auf der mit 50 kGy Elektronen bestrahlten Folien zur Verfügung. Nach 4 Stunden wird ein maximaler *PG* von ca. 540% durch die Pffropfpolymerisation ohne Vorbehandlung erreicht.

Für die Polymerisation mit einer Vorbehandlung von 0,5 sowie 1,25 Stunden wachsen die Polymermembranen schneller als die ohne Vorbehandlung. Nach den Ergebnissen ist eine relativ lange Vorbehandlungszeit z.B. länger als 2 Stunden unnötig für die Pfropfung der Grundfolien mit niedriger Bestrahlungsdosis. Weiterhin gibt es keinen großen Unterschied zwischen den *PGs* mit einer Vorbehandlungszeit von 0,5 oder 1,25 Stunden, sodass 0,5 Stunde Vorbehandlungszeit als ausreichend zu bewerten ist.

Die Herstellung der Polymermembran mit einem erhöhten DMF-Anteil in der Vorbehandlung wurde ebenfalls untersucht. Dafür wurde 60 Vol.-% DMF eingesetzt. Die entsprechenden Daten werden in Abbildung 33 graphisch dargestellt. Ergänzend sind die Masseveränderung der PVDF-Folie vor und nach der Pfropfpolymerisation, sowie die daraus berechneten *PGs* in Tabelle 41 im Anhang aufgelistet.

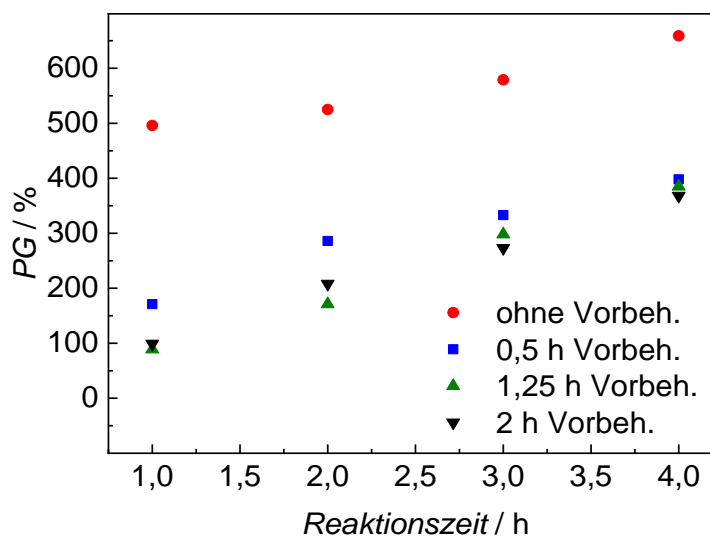


Abb. 33: *PGs* auf 50 kGy PVDF-Folien in Abhängigkeit von verschiedener Reaktionszeit mit und ohne die Vorbehandlung (RT, 50 Vol.-% DMF).

Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass eine Vorbehandlung mit 60 Vol.- % DMF im Lösemittel keinen positiven Effekt auf das Wachstum

der 50 kGy Folie in der Polymerisation hat. Es können zwei Ursachen für die Abnahme des *PGs* mit der Vorbehandlung verantwortlich sein. Auf einer Seite kann das aus der Bestrahlung resultierende Radikal durch die Vorbehandlung vorzeitig terminieren. Dies hat einen negativen Einfluss auf die folgende Pfropfpolymerisation. Auf der anderen Seite können die reduzierten *PGs* durch den Angriff von DMF an den Folien verursacht werden. DMF ist ein Lösungsmittel für PVDF. Deswegen ist es sehr interessant zu wissen, ob ein Massenverlust der Basisfolie schon in der Vorbehandlung stattfindet.

Massenverlust der PVDF-Folie

Die Massenveränderung der Polymermembran in H₂O/DMF durch die Vorbehandlung wird in diesem Kapitel untersucht. Für 150 kGy PVDF-Folie wurden die Versuche in einer DMF/H₂O Lösung mit 60 Vol.-% DMF jeweils bei RT und 70 °C durchgeführt. Der Massenverlust ergibt sich aus dem Membrangewicht vor und nach der Behandlung. Die Behandlungszeit wird mit 1, 2 und 4 Stunden variiert. Die maximale Masseveränderung der Polymermembran beträgt knapp 2%. Es bedeutet, dass kein signifikanter Massenverlust in dieser Pfropfpolymerisation für 150 kGy PVDF-Folie stattfindet.

Für 50 kGy PVDF-Folien wurde eine deutliche Senkung des *PGs* mit der Vorbehandlung beobachtet. Um diese Ergebnisse besser zu verstehen, wird der Einfluss von DMF auf die Massenveränderung der 50 kGy Grundfolie detailliert untersucht.

Die PVDF-Folien werden im Lösungsmittelgemisch mit verschiedenen DMF/H₂O Verhältnissen jeweils bei RT und 70 °C gelegt. Der DMF-Anteil verändert sich in der Mischung von 60, 80, 90 bis 100 Vol.-%. Es wird bemerkt, dass bei RT bis 90 Vol.-% DMF-Anteil im Lösemittelgemisch fast

keine Massenveränderung der Folie stattfindet. Dagegen verformt sich die Folie nach 0,5 Stunde in reinem DMF sehr stark. Nach 4 stündiger Behandlung in DMF wurde mehr als 90% Masse verloren, was zeigt das DMF in der Lage ist, die PVDF-Folie stark anzugreifen bzw. zu lösen.

Wenn die Behandlungstemperatur von RT auf 70 °C steigt, wurde die Folie stärker von DMF angegriffen. Generell waren die Folien mit 60 und 80 Vol.-% DMF im Ansatz stabil. Dazu wird ein maximaler Massenverlust der PVDF-Folie von 3% nach 4 Stunden mit 80 Vol.-% DMF in der Mischung festgestellt. Bei einem Verhältnis von DMF: H₂O = 90: 10 Vol.-% wurde die Folie sehr stark verformt. Diese verkleinert sich stetig und innerhalb 1 Stunde war diese fast komplett aufgelöst.

Nach den Ergebnissen löst sich die PVDF-Folie nur bei sehr hohem DMF-Anteil in der Mischung. Das Auflösen der PVDF-Folie wird auch durch erhöhte Temperatur, hier 70 °C, verstärkt. Das in den Versuchsreihen eingesetzte Volumen von DMF beeinträchtigt die Folie jedoch nicht.

1 h Vorbehandlung mit verschiedenen Bestrahlungsdosen

Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen wird bestimmt, dass die Vorbehandlung einen positiven Einfluss auf die anschließende Pfropfung auf der Folie hat. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei den Grundfolien mit hoher Bestrahlungsdosis. Deswegen wird die Variation der Dosis von 100, 150 und 200 kGy für weitere Untersuchung berücksichtigt. Vor der Polymerisation wurden die Folien im Lösungsmittelgemisch 1 Stunde bei RT behandelt.

In den vorherigen Untersuchungen mit Vorbehandlung wurde 40 Vol.-% Monomeranteil, 50 Vol.-% DMF im Lösungsmittel in der Pfropfpolymerisation eingesetzt. Diese Reaktionsbedingung stellt die Basis

für die Planung der neuen Versuche dar. Wenn man die Anteile aller Komponenten, wie die Monomere, DMF und Wasser von Vol.-% in mol-% umrechnet, beträgt dieser Punkt 11 mol-% Monomeranteil, 17 mol-% DMF und 72 mol-% H₂O. Falls der Monomeranteil von 40 Vol.-% auf 30 Vol.-% sinkt, erhält man ein Versuchspunkt mit 7 mol-% Monomeranteil, 18 mol-% DMF und 75 mol-% H₂O.

Auf Basis zwei Grundversuche werden 4 andere Versuche mit ähnlichen Werten geplant. Davon steht jeder Versuch für eine Reaktionsbedingung, unter der die Pfropfpolymerisation auf die PVDF-Folie mit verschiedener Bestrahlungsdosis durchgeführt wird. Die Informationen der 4 Versuche stehen in Tabelle 24.

Tab. 24: Anteil der in der Polymerisation eingesetzten Substanzen für die 4 neuen Versuche.

| Versuch | Monomer / mol-% | DMF / mol-% | H ₂ O / mol-% |
|---------|-----------------|-------------|--------------------------|
| 1 | 8 | 22 | 70 |
| 2 | 10 | 22 | 68 |
| 3 | 8 | 12 | 80 |
| 4 | 10 | 12 | 78 |

Die Reaktionsbedingungen der 4 neuen Versuche werden in Abbildung 34 abgebildet. Bei jedem Versuch variiert die Bestrahlungsdosis der 3 PVDF-Folienstücke von 100, 150 bis 200 kGy. Daraus erhält man 12 Ergebnisse. Dies wird in Abbildung 35 graphisch gezeigt. Die Höhe des einzelnen Würfels entspricht der Größe des ermittelten *PGs*.

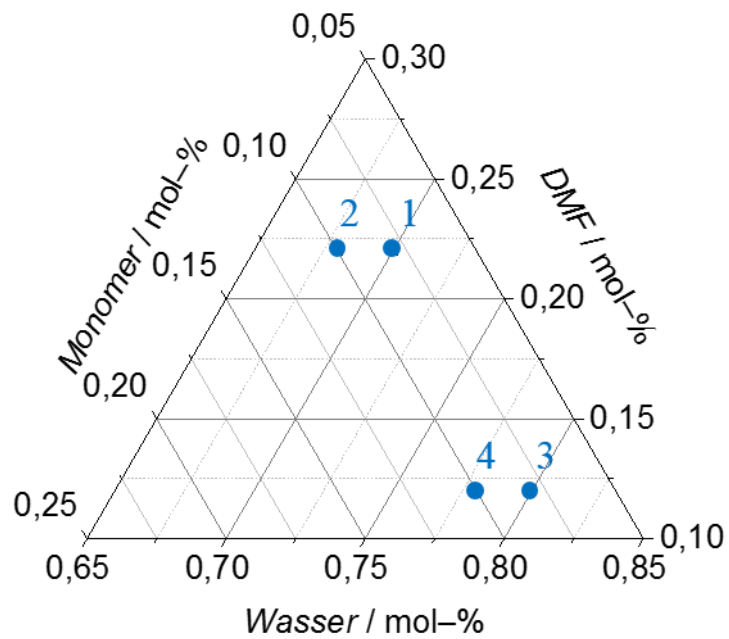


Abb. 34: 4 Versuche (Tabelle 24) zur Synthese von PVDF-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) mit 1 h Vorbehandlung.

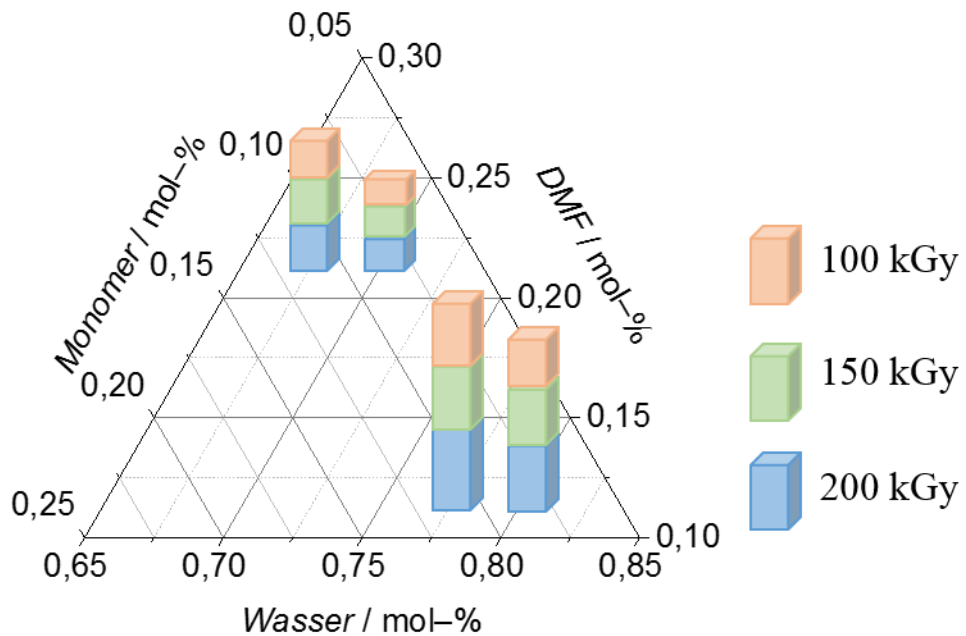


Abb. 35: Aus den 4 neuen Versuchen erhaltenen 12 Ergebnisse.

Die Daten zeigen, dass alle Parameter in Abbildung 35 einen Einfluss auf das Wachstum der PVDF-Folie haben. Eine allgemeine Zunahme der *PGs* wird bei den Punkten, die sich an der gleichen Position in Dreiecksdiagramm befinden, mit einer steigenden Bestrahlungsdosis von 100 bis 200 kGy bemerkt. Wegen einer Erhöhung der Radikalenzahl mit der hohen Bestrahlungsdosis ergeben sich mehr aktive Stellen auf der Basisfolie, welche für die radikalische Polymerisation ganz wichtig sind. Neben der Bestrahlungsdosis trägt der steigende Monomeranteil in der Reaktionsmischung auch zum *PG* bei. Wenn man die Ergebnisse zwischen den Punkten 1 und 2 bzw. die Daten zwischen den Punkten 3 und 4 vergleicht, wird beobachtet, dass ein erhöhter Monomeranteil von 8 bis 10% die Pfropfpolymerisation begünstigt. Außerdem ist es auffällig, dass sich höhere *PGs* mit mehr Wasser (Punkte 3, 4) statt DMF (Punkte 1, 2) im Lösungsmittel ergeben. Dies geht vermutlich auf die gute Löslichkeit beider Monomere in Wasser zurück, während DMF kein gutes Lösungsmittel für AMPS aber ein gutes Quellungsmittel für PVDF-Folien ist.

Untersuchungen der Sulfonierung von HEMA

Die Polymermembran wird mittels der Monomere AMPS und HEMA, die auf die durch β -Strahlung aktiven Grundfolien gepfropft werden, hergestellt. AMPS besitzt bereits Sulfonsäuregruppen. Um eine bessere Leitfähigkeit der PEM zu erreichen, sollte HEMA durch 2-Sulfobenzoesäureanhydrid (SBA, siehe Abschnitt 3.2.3) im Lösungsmittel sulfoniert werden. Damit werden zusätzliche Sulfonsäuregruppen auf der Polymermembran eingeführt. Zur Auswahl des geeigneten Lösungsmittels für die Sulfonierung von HEMA wird zuerst die Löslichkeit von SBA in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Weil der Sulfonierungsschritt bei 70 °C durchgeführt wird, sollte der Siedepunkt des Lösungsmittels höher als 70 °C liegen. Dabei stehen

Acetonitril, 1, 4-Dioxan, DMF, DMSO und Ethanol zur Verfügung. Alle Proben werden aus derselben gepfropften Membran (aus AH-E-6, *PG* = 609%) ausgeschnitten.

Diese Membran-Stücke werden anschließend in verschiedenen Lösungsmitteln bei 70 °C über 6 Stunden sulfoniert und die Werte für die Leitfähigkeit bei 50 °C vor und nach der Sulfonierung werden jeweils in Abbildung 36 für ETFE-Systeme und in Abbildung 37 für PVDF-Systeme verglichen.

Vor der Sulfonierung von HEMA beträgt die spezifische Leitfähigkeit der Polymermembran $17,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nach der Sulfonierung erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit für alle Lösemittel. Jedoch ist die Sulfonierungsreaktion stark von den Lösungsmitteln abhängig. Mit 1, 4-Dioxan als Lösungsmittel von SBA wird das Maximum der Leitfähigkeit von $50,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ beobachtet.

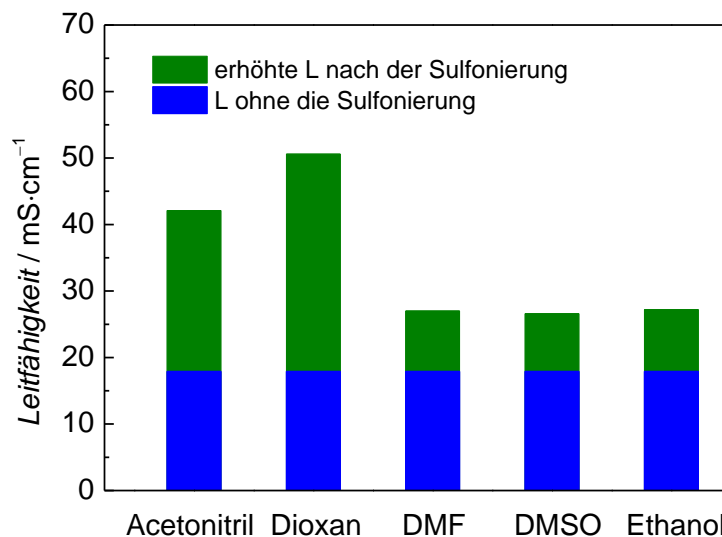


Abb. 36: Spezifische Leitfähigkeit bei 50 °C für ETFE-*g*-(AMPS-*co*-HEMA) vor und nach der Sulfonierung in verschiedenen Lösungsmitteln.

Da DMF und DMSO auch die Lösungsmittel für PVDF-Folien sind, werden die Sulfonierungen der Polymermembran PVDF-*g*-(AMPS-*co*-HEMA) nur mit 1, 4-Dioxan, Acetonitril, und Ethanol als das Lösungsmittel für SBA durchgeführt.

Dafür werden 3 Membran-Stück aus der Probe AH-P-8 ($PG = 414\%$) ausgeschnitten und die Veränderungen ihrer Leitfähigkeit mit und ohne Sulfonierung gelten als die Referenz zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses. Für die gepropfte PVDF-Folie erwies sich auch 1, 4-Dioxan als am besten geeignet. Dabei nimmt die Leitfähigkeit von $19,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf $87,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu. Deshalb wird 1, 4-Dioxan als optimales Lösungsmittel in der weiteren Forschung verwendet.

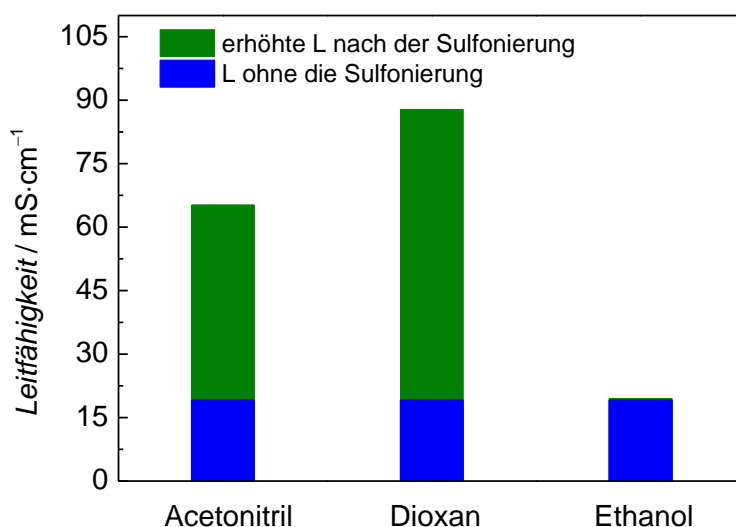


Abb. 37: Spezifische Leitfähigkeit bei 50 °C für PVDF-*g*-(AMPS-*co*-HEMA) vor und nach der Sulfonierung in verschiedenen Lösungsmitteln.

Beide Proben AH-E-6 ($PG = 609\%$) und AH-P-8 ($PG = 414\%$) werden mit dem AMPS-Anteil von 50 mol-% in der Monomerphase, sowie dem Wasser-Anteil von 60 Vol.-% im Lösemittel synthetisiert. Das heißt, ihre

Zusammensetzung im Polymer sollte gleich sein. Nach der Sulfonierung steigt die Leitfähigkeit von AH-E-6 um $33 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ an, während die Zunahme bei AH-P-8 $68 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ beträgt. Außerdem enthält AH-P-8 mit einem relativen kleinen *PG* eine ausgezeichnete Leitfähigkeit nach der Sulfonierung. Dies wird durch das gute Quellen der PVDF basierten PEM in Dioxan verursacht. Es bietet einen besseren Zugang für die Sulfonierungsmittel auf die Polymermembran.

Protonenleitfähigkeiten der PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA)

Zur weiteren Charakterisierung der Polymermembran, insbesondere ihrer elektrochemischen Eigenschaften, wird eine vernetzte PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA) AHM-P-7 wegen ihrer flachen Oberfläche und ihres hohen *PGs* von 621% ausgewählt. Gleichzeitig wird überlegt, dass die Polymermembranen mit und ohne Vernetzer miteinander verglichen werden sollten. Dafür braucht man eine PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA) Membran, die nicht nur ähnlichen *PG* wie AHM-P-7 besitzt, sondern auch unter gleichen Reaktionsbedingungen wie AHM-P-7 synthetisiert wurde. Tatsächlich statt einer Bestrahlungsdosis der Grundfolie von 100 kGy wird eine Dosis von 125 kGy angenommen, um den hohen *PG* zu erreichen. Die Polymermembran AH-P-19 erreicht einen *PG* von 620%. Die zwei Polymermembranen wurden sulfoniert und mit Nafion 117 als Referenz analysiert.

Die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit der PEMs bezieht sich auf die elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS). Die Ergebnisse werden in Abbildung 38 illustriert. Die vollständigen Daten der EIS befinden sich in Tabelle 37 im Anhang.

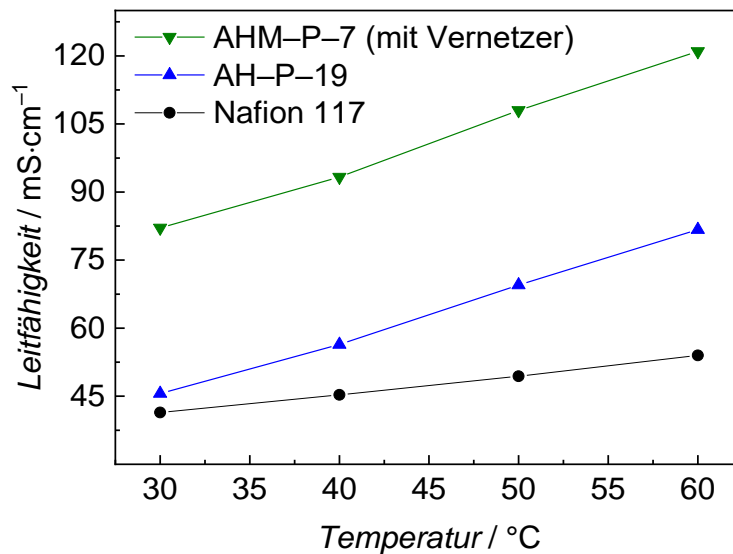


Abb. 38: Vergleich der Protonenleitfähigkeit der synthetisierten PEMs mit Nafion 117 als Referenz.

Mit steigender Temperatur erhöht sich die Beweglichkeit der Protonen. Es führt zu einem kontinuierlichen Anstieg der Protonenleitfähigkeit der PEMs mit der Temperatur. Im Vergleich zu Nafion 117 besitzen beide synthetisierten Membranen deutlich höhere Leitfähigkeiten für alle untersuchten Temperaturen. Dies wird durch die hohen *PGs* verursacht. Je größer der *PG* ist, desto mehr funktionelle Gruppen befinden sich auf der Grundfolie. Besonders für die vernetzte PEM wird eine ausgezeichnete Leitfähigkeit, die doppelt so groß ist wie die PEM ohne Vernetzer ist, bemerkt. Daraus kann man abschätzen, dass das Vernetzungsmittel eine stabile Netzwerkstruktur mit dicht gepackten funktionellen Gruppen für die PEM bietet. Infolgedessen wird die hohe Leitfähigkeit pro Einheit erreicht.

Mechanische Stabilität der PVDF-*g*-P(AMPS-co-HEMA)

Bei der Analyse der mechanischen Stabilität handelt es sich um die Zugdehnungsmessungen (siehe Abb. 39). In Tabelle 25 werden die

Kenngroße der Messvorgänge, die Zugfestigkeit (R_m), das elastische Modul (E) und die Bruchdehnung (\mathcal{E}) gezeigt.

Werden die Kenngroße der PEMs miteinander verglichen, ist es auffällig, dass die vernetzte PEM eine große Bruchdehnung von mehr als 170% besitzt. Nafion 117 zeigt ein höheres E -Modul von ca. $30 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, während bei den zwei synthetisierten PEMs sehr kleine Werte gemessen wurden. Ein kleines E -Modul spricht für eine gute Elastizität der Membran. Dies geht auf die Verwendung von HEMA in der Pfropfpolymerisation zurück. Als ein Weichmacher trägt HEMA zur mechanischen Stabilität der Polymermembran bei.

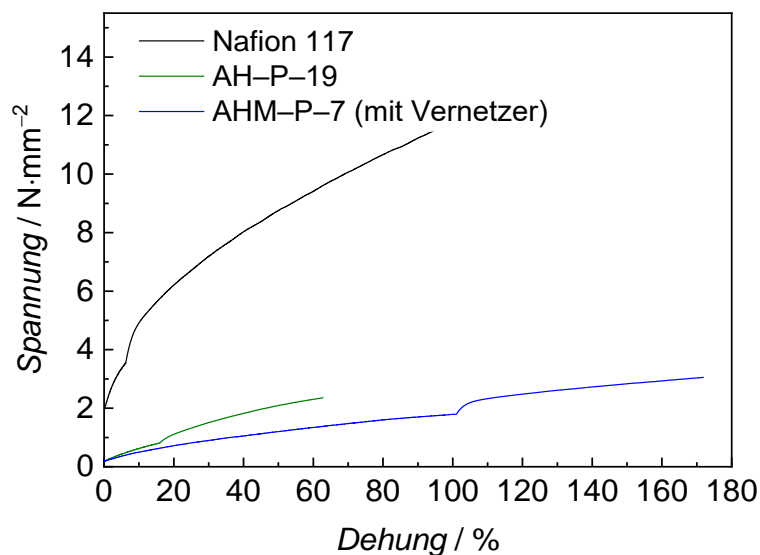


Abb. 39: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die vernetzte PEM AHM-P-7, die PEM AH-P-19 ohne Vernetzer und Nafion 117 als Referenz.

Tab. 25: Kenngroße der Zugdehnungsversuche für die PEMs.

| Probe | $R_m / \text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ | $E / \text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ | $\mathcal{E} / \%$ |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| AHM-P-7 | 3,05 | 1,02 | 172 |
| AH-P-19 | 2,36 | 4,13 | 62,9 |
| Nafion 117 | 11,6 | 30,6 | 97,2 |

Brennstoffzellentest

Mit Hilfe der EIS und des Zugdehnungsversuchs wird bestimmt, dass die elektrochemische Eigenschaft und die mechanische Stabilität der beiden synthetisierten PEMs für eine Brennstoffzellenmessung ausreichen. Die PEMs AHM-P-7 (mit Vernetzer) und AH-P-19 wurden in einer H₂/O₂ Brennstoffzelle getestet.

Abbildung 40 zeigt die Kurven der Dauermessung bei 30 °C mit einer konstanten Stromstärke von 200 mA·cm⁻². Während des Aufbaus der Messzelle und der ganzen Messung verdampft Wasser. Deswegen gibt es am Anfang der Kurven einen Rückgang der Leistungsdichte, da in diesen Zeitraum weniger Wasser als optimal im System existiert, um alle Protonen zu leiten. Mit der Zeit bildet sich kontinuierlich Wasser aus der chemischen Reaktion von H₂ und O₂. Der Kurvenverlauf zeigt, dass mehr Wasser gebildet wird, als während der Reaktion verdampft, sodass die Leistungsdichte der PEM in folgender Zeitlauf ansteigt. Eine Leistungsdichte von 122 mW·cm⁻² wurde bei der vernetzen PEM AHM-P-7 bei 30 °C erreicht. Dies entspricht dem Wert von Nafion 117 bei 50 °C. Im Vergleich dazu weist die PEM ohne Vernetzung eine Leistungsdichte von 117 mW·cm⁻² bei 30 °C auf. Die Leistungsdichte ist bereits bei 30 °C ähnlich wie Nafion 117 bei 50 °C, daher ist davon auszugehen, dass die PEM AHM-P-7 bei 50 °C die Leistungsdichte von Nafion übertrifft.

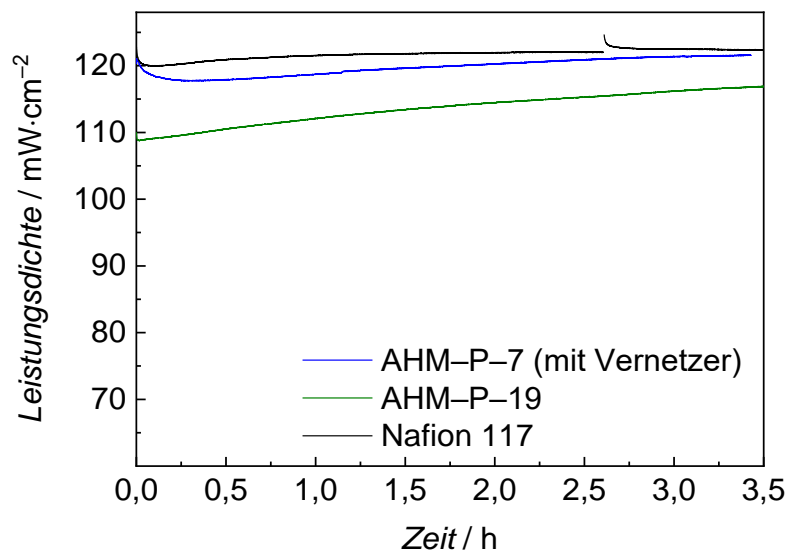


Abb. 40: Dauermessung der zwei synthetisierten PEMs bei 30 °C mit der Messkurve von Nafion 117 bei 50 °C.

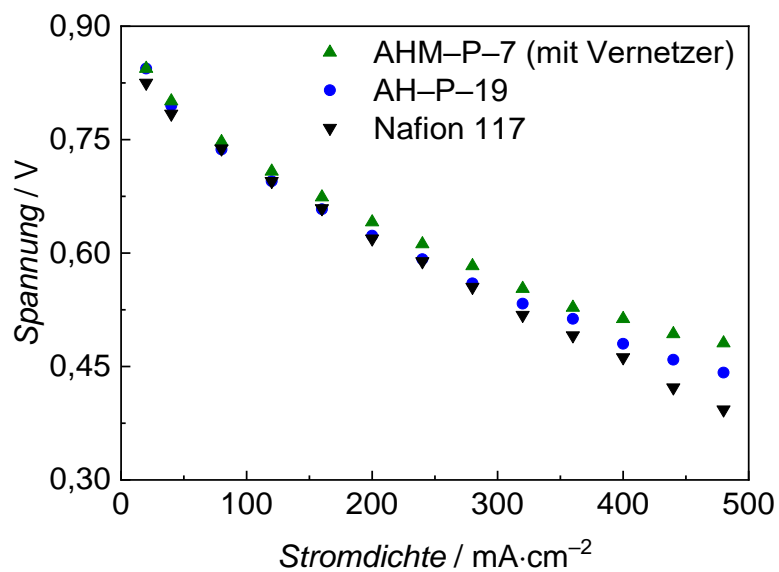


Abb. 41: Polarisationskurve der zwei synthetisierten PEMs mit Nafion 117 als Referenz.

Nach jeder Dauermessung wurde eine Polarisationskurve (Punktmessungen) durchgeführt, um den Innenwiderstand der PEMs zu messen. Die Ergebnisse

werden in Abbildung 41 grafisch gezeigt. Die Punktdaten sind detailliert in Tabelle 36 im Anhang dargestellt. Der Widerstand wurde durch die Steigung der Kurve zwischen $120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis $320 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ermittelt. Die Leistung der PEMs in der H_2/O_2 Brennstoffzelle ist konkurrenzfähig zu Nafion 117. Die einzelnen Daten wurden in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tab. 26: Leistung der mit oder ohne Vernetzer hergestellten PVDF-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) in der Brennstoffzelle bei 30 °C.

| Probe | Betriebstemperatur / °C | Leistungsdichte / $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ | Widerstand / $\text{m}\Omega$ |
|------------|----------------------------|---|----------------------------------|
| AHM-P-7 | 30 | 122 | 27 |
| AH-P-19 | 30 | 117 | 30 |
| Nafion 117 | 50 | 124 | 34 |

4.2.2 Copolymerisation von AMPS und AA

Anstatt protonenleitender Gruppen durch zusätzliche Schritte nach der Polymerisation in das Material einzuführen, ist es sehr vorteilhaft, Monomere zu verwenden, die bereits eine Säuregruppe tragen. Neben HEMA ist Acrylsäure (AA), welche eine Carboxylgruppe in der chemischen Struktur enthält, ein anderer Kandidat für ein Comonomer von AMPS in der Pfropfpolymerisation. Wie im Abschnitt 2.3 erwähnt, ist die Säuregruppe, wie $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$ ist für die Protonenleitung der PEM verantwortlich. Daher braucht die Polymermembran aus dem Polymer von AMPS und AA keinen zusätzlichen Sulfonierungsschritt, um Protonen zu transportieren. Die Experimente zur Pfropfpolymerisation von AMPS und AA auf ETFE und PVDF wurden von Frau Yufei Zhang im Rahmen einer Masterarbeit [157] durchgeführt. Wegen der guten Löslichkeit von AMPS und AA in H_2O , wird diese umweltfreundliche Flüssigkeit als Lösungsmittel in der

Pfropfpolymerisation von AMPS und AA eingesetzt. Eine systematische Untersuchung der Copolymerisation erfolgt durch die Variation der Reaktionsparameter, z.B. der Reaktionszeit, der Temperatur und der Bestrahlungsdosis der Basisfolie.

4.2.2.1 Untersuchung der Reaktionsparameter

Variation der Reaktionszeit

Zuerst wird die Entwicklung des *PGs* in Abhängigkeit von der Reaktionszeit untersucht. Diese Versuchsreihe verläuft in Wasser bei 80 °C. Die detaillierten Reaktionsbedingungen werden in Tabelle 27 dargestellt.

Die gewünschte Synthese der PEM sollte auf der Grundfolie stattfinden. Mit zunehmender Reaktionszeit ist jedoch die Möglichkeit höher, dass die Radikale von der Folie zum Lösungsmittel übertragen werden. Die Übertragung der Radikale ermöglicht eine Polymerisation im Lösungsmittel, welche eine hohe Viskosität der ganzen Reaktionsmischung verursacht. Deshalb ist eine lange Reaktionszeit nicht nur wirtschaftlich ineffizient, sondern auch unnötig in dieser Lösungspolymerisation.

Tab. 27: Reaktionsbedingungen für die Variation der Reaktionszeit.

| Temperatur / °C | Lösemittel | Monomeranteil / Vol.-% | AMPS: AA / mol-% | Dosis der Folie / kGy |
|--------------------|------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|
| 80 | H ₂ O | 20 | 50: 50 | 100 |

In vorherigen Versuchen über den Einfluss der Reaktionszeit auf den *PG* wurden üblicherweise 2 oder 3 Stücke der Grundfolie gleichzeitig im Reaktor eingesetzt. Je nach gewünschter Reaktionszeit wurde eine gepfropfte Membran aus der Reaktionsmischung entnommen und bis zur

Massenkonstanz im Trockenschrank getrocknet, um den *PG* zu berechnen. Dies kann jedoch das Wachstum der restlichen Membranen im Reaktor beeinflusst. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde alle Punkte, die in Abbildung 42 gezeigt werden, durch einzelne Versuche bekommen. Dafür wurde die Reaktionszeit von 0,5 bis 4,5 Stunden variiert.

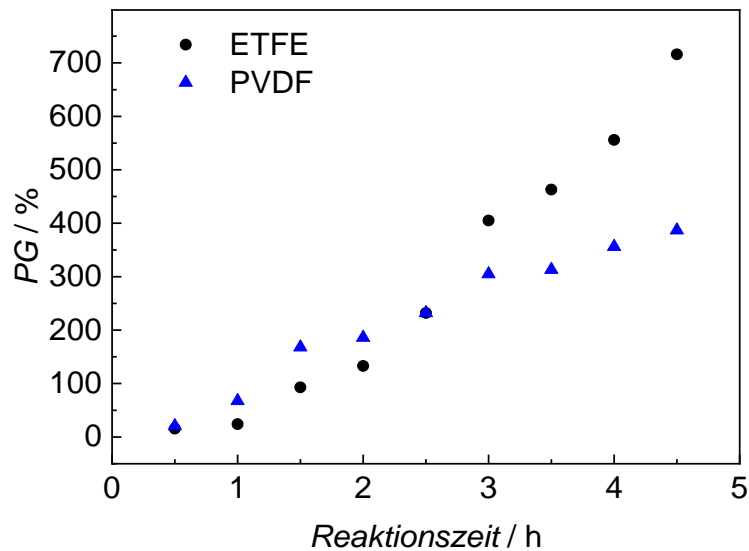
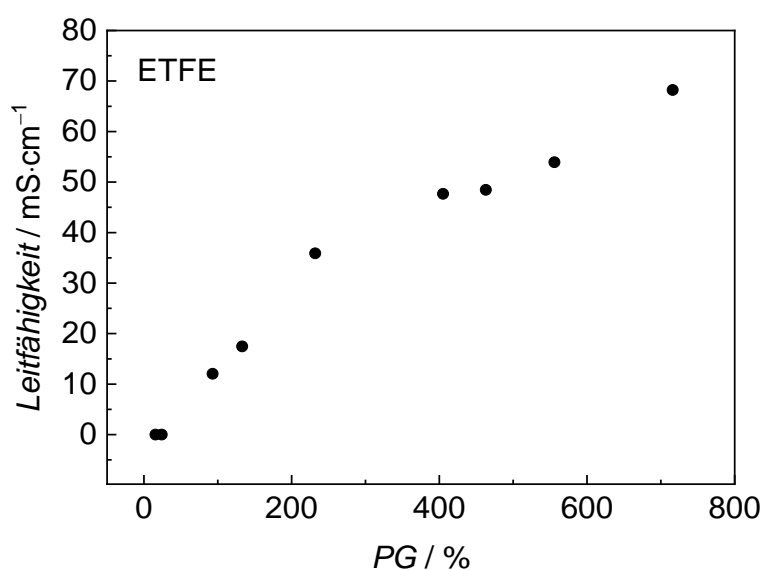


Abb. 42: Entwicklung der *PGs* in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für ETFE– und PVDF–Folie.

Die Tendenz der *PGs* in beiden Systemen mit verschiedenen Grundmaterialien ist ähnlich. Mit steigender Reaktionszeit wachsen die Copolymere kontinuierlich auf der Basisfolie an, sodass die zunehmenden *PGs* beobachtet werden. Im Zeitraum von 0,5 bis 2 Stunden wurden mehr Copolymere von AMPS und AA auf die PVDF–Folie gepfropft. Nach 2,5 Stunden besitzen beide Systeme identischen *PG* von ca. 250%. Ab 3 Stunden vergrößern sich der *PG* der gepfropften ETFE–Membranen zügig. Jede 30 Minuten steigt der *PG* um ungefähr 100% an. Ein Maximum von über 700% wurde nach 4,5 Stunden erreicht. Dagegen war das Wachstum der gepfropften PVDF–Membranen nach 2,5 Stunden allmählich langsamer

geworden. Ein Endfropfgrad von knapp 400% wurde nach 4,5 Stunden ermittelt. Eigentlich sind ETFE und PVDF strukturell sehr ähnlich. Die Unterschiede des Endfropfgrades, die für beide Grundfolien beobachtet wurden, sind möglicherweise auf die Unterschiede in der Kristallinität von ETFE und PVDF zurückzuführen. Gemäß DSC-Messungen der ursprünglichen ETFE-Folie und von ETFE nach der Bestrahlung mit 100 kGy ist das Polymer vollständig amorph. Im Gegensatz dazu weisen PVDF mit und ohne die Behandlung mit 100 kGy eine Kristallinität von etwa 22% auf. Es wird vermutet, dass die Radikale im amorphen ETFE für die Monomermoleküle leichter zugänglich sind als im teilkristallinen PVDF-Basismaterial.

Die PEMs aus der Copolymerisation von AMPS und AA benötigen keine zusätzliche Sulfonierung. Infolgedessen wurde die spezifische Leitfähigkeit aller Proben direkt nach der Protonierung bei 50 °C gemessen. Trotzdem die PEMs verschiedene *PGs* besitzen, ist die Zusammensetzung des Copolymers in allen PEMs gleich, sodass die Ergebnisse der PEMs miteinander verglichen werden können. In Abbildung 43 wurde die gemessene Leitfähigkeit gegen die entsprechenden *PGs* aufgetragen.



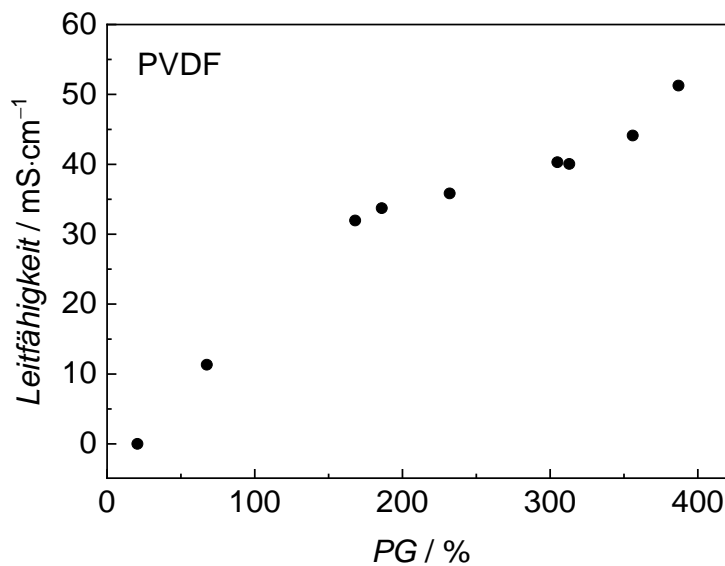


Abb. 43: Leitfähigkeit der PEMs mit verschiedenen *PGs* für ETFE– und PVDF–Folien.

Auffällig ist, dass keine Leitfähigkeit für die PEMs mit niedrigem *PG* kleiner als 50% gemessen werden kann. Dieses Phänomen wird entweder durch eine ungleichmäßige Pfropfung oder eine unvollständige Durchpfropfung der PEM verursacht. Aufgrund der Mechanismen im Abschnitt 2.3 ist die Leitfähigkeit der PEM stark abhängig von ihren funktionellen Gruppen. Falls solche funktionellen Gruppen nicht ausreichend sind oder diskontinuierliche funktionelle Einheiten im Copolymer gebildet werden, kann die PEM die Protonen nicht ausreichend transportieren. Dagegen ergeben sich mit dichtgepackter und ausreichender Menge der protonenleitenden Gruppen PEMs mit sehr guter Leitfähigkeit. Beispielsweise wird ein Wert von ca. $70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei maximalen *PG* (700%) des ETFE–Systems beobachtet. Im Vergleich dazu besteht eine maximale Leitfähigkeit von $51 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufgrund des relativ niedrigen *PGs* von 400% im PVDF–System. Wie bereits erwähnt, beträgt die Leitfähigkeit der kommerziellen Membran Nafion 117 ca. $50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 50°C . Dies

entspricht dem *PG* einer gepfropften ETFE-Membran zwischen 500 bis 600% und dem *PG* für die PVDF-Membranen zwischen 350 bis 400%, die unter den in Tabelle 27 beschriebenen Reaktionsbedingungen synthetisiert wurden.

Variation der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur spielt immer eine wichtige Rolle bei dem Reaktionsverlauf. Basierend auf einem niedrigen Monomeranteil (niedriges Risiko zu gelieren) von 20 Vol.-% lässt sich die Reaktionstemperatur in einem weiten Bereich variieren. In diesen Versuchsreihen wird die Temperatur von 60 °C mit einer Schrittweite von 5 °C auf 90 °C erhöht. Die anderen Reaktionsparameter, wie 20 Vol.-% Monomeranteil, 50 Vol.-% AMPS im Monomer bleiben konstant. Unter 85 °C können die Polymerisationen mit 20 Vol.-% Monomeranteil 6 Stunden problemlos durchgeführt werden. Ab 85 °C war die Reaktionsmischung bereits nach 2 Stunden viskos. Die Polymerisation wurde nach 4 Stunden beendet, da zu diesem Zeitpunkt die Mischung total gelierte. Dabei gibt es keine Möglichkeit, für die Monomere weiter zu diffundieren. Dieses Gel löst sich jedoch gut in Wasser, deshalb kann es leicht von der Oberfläche der Polymermembran entfernt werden. Wenn die Temperatur weiter steigt, tritt dieser Gel-Effekt früher auf. Bei 90 °C wurde die Reaktionszeit maximal bis auf 3 Stunden eingeschränkt.

Die erhaltenen Ergebnisse werden in Abbildung 44 dargestellt. Diese Punkte entsprechen auch dem Maximum des *PGs* bei jeder Temperatur von 60 bis 90 °C. Beispielsweise erreicht die gepfropfte ETFE-Membran einen *PG* von 1050% nach 6 stündiger Reaktion bei 80 °C. In Kombination mit Abbildung 42 kann man eine gewünschte Größe des *PGs* durch die Variation der Reaktionszeit bei der gleichen Temperatur steuern.

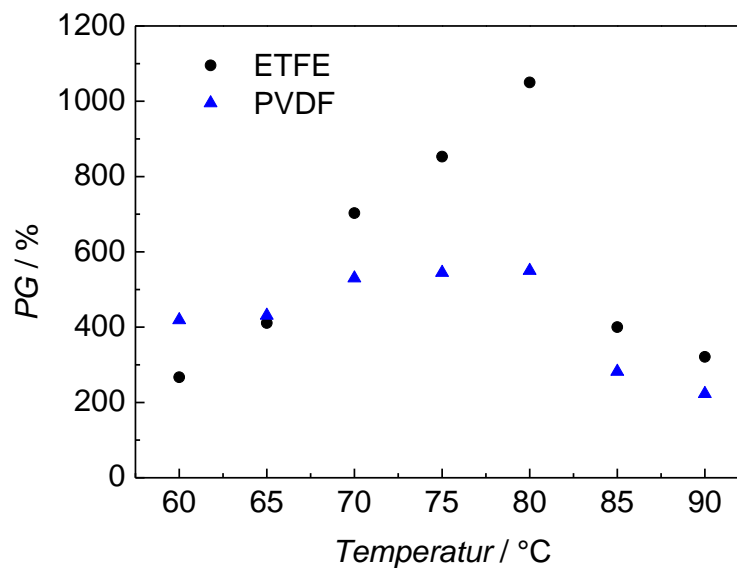


Abb. 44: Entwicklung der *PGs* in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für ETFE– und PVDF–Folien.

Von 60 bis 80 °C wurden alle PEMs mit einer gleichen Reaktionszeit von 6 Stunden vorbereitet. Nach den Ergebnissen sind die *PGs* proportional zur Temperatur. Daraus kann man bestimmen, dass bis 80 °C die Reaktionstemperatur einen positiven Einfluss auf den Endpfropfgrad der Proben hat. Ein sehr hoher *PG* von 1050% wurde bei 80 °C beobachtet. Dagegen sind die erhaltenen *PGs* ab 85 °C relativ niedrig. Ein Grund dafür ist die kurze Reaktionszeit. Statt 6 Stunden wurden die Reaktionen nach 4 Stunden bei 85°C bzw. 3 Stunden bei 90 °C abgebrochen. Der andere Grund geht auf die hohe Viskosität der Lösung zurück. Dies führt zum schlechten Stofftransport in der Mischung.

In Abbildung 45 wurde die entsprechende Leitfähigkeit bei 50 °C für die Versuche eingetragen. Die Leitfähigkeit verhielt sich ähnlich wie der *PG*. Sie steigt zuerst bis 80 °C und sinkt dann wieder. Die Maxima mit den Werten von mehr als 100 mS·cm⁻¹ der beiden Grundfolien liegen gerade bei dem Punkt, dem größten *PG* besitzt.

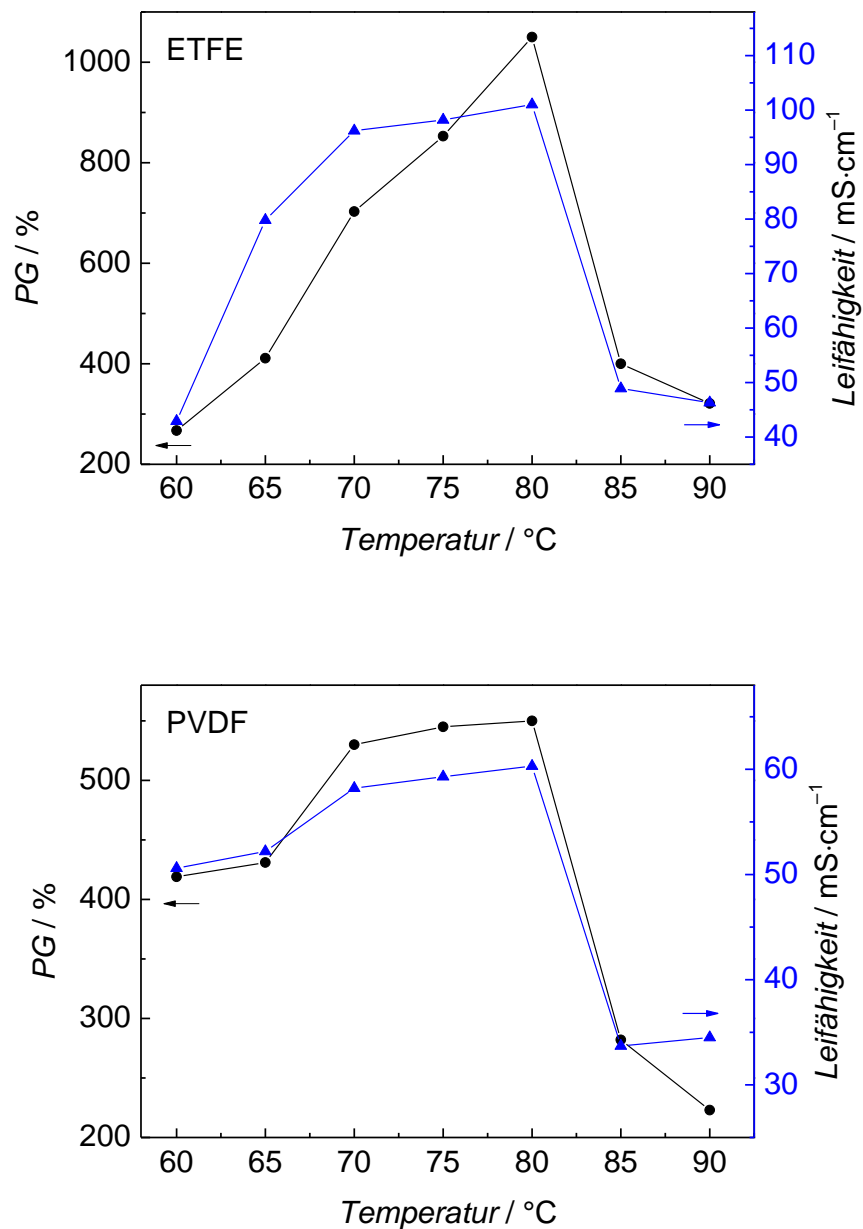


Abb. 45: Entwicklung der *PGs* und der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für ETFE– und PVDF–Folien.

Es ist interessant, wenn man zwei ETFE–basierende Proben, die jeweils bei 65 und 85 °C hergestellt wurden, vergleicht. Die zwei PEMs zeigen fast identischen *PGs*, es gibt aber einen großen Unterschied zwischen ihren Leitfähigkeiten. Die bei 65 °C synthetisierte Probe besitzt einen *PG* von

411% mit der Leitfähigkeit von $79,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, während die andere ($PG = 400\%$) nur eine Leitfähigkeit von $48,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ zeigt. Dies weist auf eine Veränderung der Zusammensetzung im Copolymer bei verschiedenen Reaktionstemperatur hin, da die Sulfonsäuregruppe von AMPS und die Carboxylgruppe von AA unterschiedliche Fähigkeit zur Protonenleitung haben. M. Yamabe et al. berichten, dass die Sulfonsäure eine bessere elektrochemische Eigenschaft als die Carbonsäure besitzt. [158] Trotzdem die zwei PEMs einen ähnlichen PG besitzen, scheint es, das Monomer AA bevorzugt bei höherer Temperatur im Copolymer eingebaut wird. Die verschiedene Zusammensetzung des Copolymers wird in folgendem Text detailliert diskutiert und bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der PG in einem breiten Bereich von 200% bis 1000% befindet. Trotz der hohen PG s und ihres Beitrags zur elektrischen Leistung, wenn man an die Anwendung der PEM in Brennstoffzelle oder Batterie denkt, sollte ihre mechanische Stabilität ebenfalls berücksichtigt werden.



Abb. 46: PEM mit einem PG von 1050%, von links nach rechts: a) gerade nach der Synthese; b) 3 tägige Lagerung in Wasser; c) einige Wochen in Wasser.

In Experimenten wurde bei den Membranen ab einem *PG* von 600% bemerkt, dass viele kleine mit Flüssigkeit gefüllte Blasen in der hergestellten Polymermembran existieren. Mit einem weiter zunehmenden *PG* war dieses Phänomen deutlicher zu sehen. In Abbildung 46 befinden sich die Fotos der PEM mit einem *PG* von 1050%. Die PEM wurde nach der Synthese in Wasser gelagert. Mit der Zeit vergrößern sich die Blasen langsam und die Membran zerlegt sich schließlich in Schichten (siehe Abb. 46). Das bedeutet, ein zu hoher *PG* ist für die Anwendung der PEM nicht unbedingt optimal.

Variation der Bestrahlungsdosis der Grundfolie

Die Radikale ergeben sich auf den Grundmaterialien mittels der energiereichen Elektronenbehandlung. Die verschiedene Bestrahlungsdosis bewirkt eine unterschiedliche Anzahl an Radikalen auf der Basisfolie. Um die Beziehung zwischen der Bestrahlungsdosis und den ermittelten *PGs* zu verstehen, wurden zwei Versuchsreihen jeweils auf ETFE-Folien (50–150 kGy) und PVDF-Folien (50–200 kGy) durchgeführt. In Tabelle 28 werden die Reaktionsbedingungen beschrieben.

Tab. 28: Reaktionsbedingungen über die Variation der Bestrahlungsdosis.

| Temperatur / °C | Lösemittel | Reaktionszeit / h | Monomeranteil / Vol.-% | AMPS: AA / mol-% |
|--------------------|------------------|----------------------|---------------------------|---------------------|
| 80 | H ₂ O | 4 | 20 | 50: 50 |

In Abbildung 47 werden die ermittelten Daten aufgeführt. In beiden Systemen steigt der *PG* mit hoher Bestrahlungsdosis kontinuierlich an. Eine hohe Bestrahlungsdosis steht für ausreichende Radikale auf der Grundfolie. Die Radikale funktionieren als reaktive Stelle und daran bildet sich die Polymerkette. Je mehr Radikale vorliegen, desto höher ist die Möglichkeit,

dass die Membran in einem bestimmten Zeitraum schneller und besser wächst. Nach den Ergebnissen verhielt sich die Leitfähigkeit der PEMs analog zu den *PGs*. Daraus kann man schließen, die Bestrahlungsdosis spielt eine wichtige Rolle beim Wachstum der Polymermembran, hat jedoch keinen dominanten Einfluss auf die Zusammensetzung des Polymers.

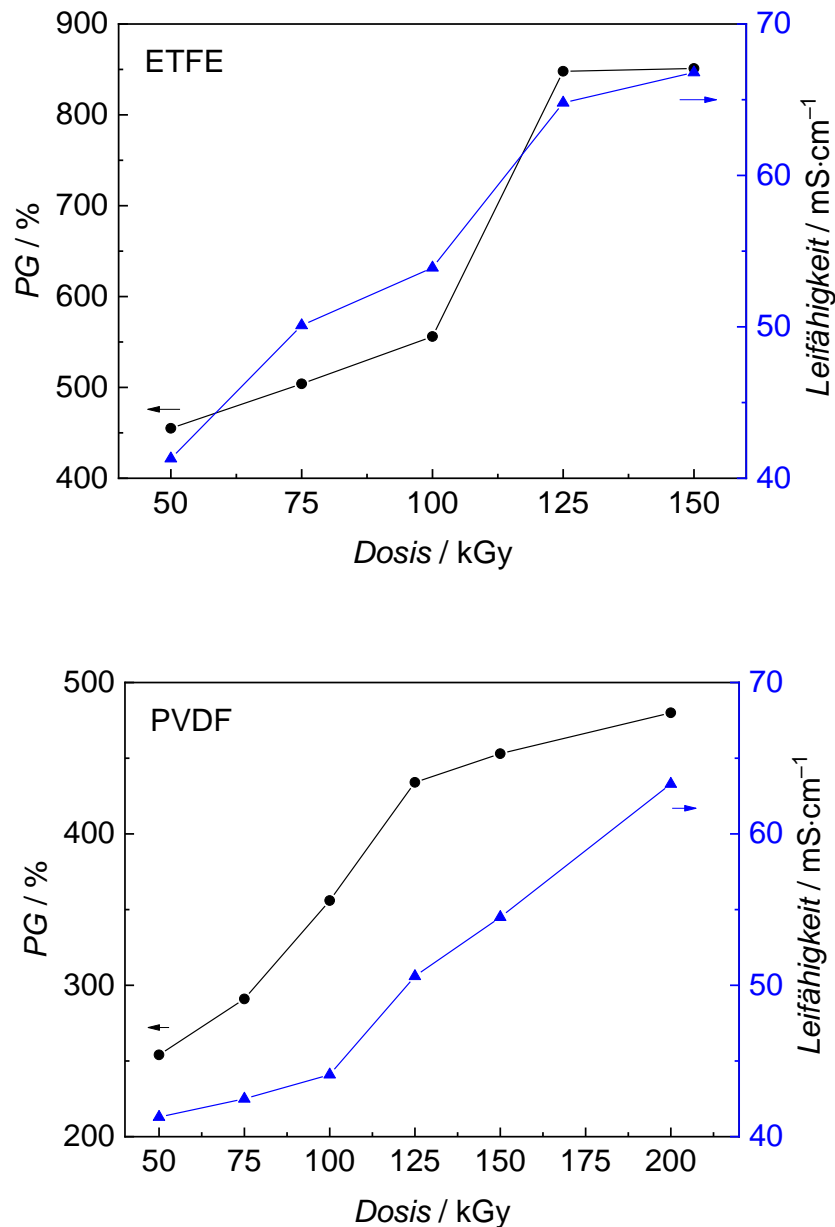


Abb. 47: Entwicklung der *PGs* und der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis für ETFE– und PVDF–Folien.

Aufgrund der Informationen aus Abbildung 47 sind 75–100 kGy die optimalen Bestrahlungsdosen für die gepfropften ETFE-Folien, um eine Leitfähigkeit von mehr als $50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu erreichen. Gleichzeitig wird dadurch ein zu hoher *PG*, wie 848% bei 125 kGy und 851% bei 150 kGy vermieden. Im Vergleich zu ETFE-Folien erreicht PVDF bei allen Bestrahlungsdosen niedrigere *PGs*. Statt ein maximaler *PG* von 851% der ETFE-Folie bei 150 kGy, wird der Maximalwert von 480% erst mit 200 kGy PVDF-Folie erreicht. In Kombination mit ihrer Leitfähigkeit, ist eine Dosis zwischen 100 bis 150 kGy geeignet für die Synthese der PVDF-PEM. Bei der weiteren Auswahl der Dosis kommt es darauf an, welche genaue Größe des *PGs* förderlich ist. Im gleichen Zeitraum bringt eine hohe Bestrahlungsdosis größere *PGs* in der PEM-Synthese. Neben der Reaktionszeit bietet es auch die Möglichkeit, die gewünschten *PGs* mit verschiedenen Bestrahlungsdosen zu steuern.

Variation des Monomers im Ansatz

Die eingesetzte Menge der Monomere ist auch ein wichtiger Parameter in der Synthese. Da der Monomeranteil für den erfolgreichen Verlauf einer Polymerisation verantwortlich ist, sollte er nicht zu wenig sein. Im Gegenwart dazu, wenn man zu viel Monomer in der Reaktion einsetzt, steigt die Möglichkeit der Polymerisation im Lösungsmittel. Entweder die erhöhte Lösungsviskosität oder das gebildete Gel beeinträchtigt die Pfropfpolymerisation auf der Folie. Deswegen wird der Monomeranteil in dieser Versuchsreihe von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-% variiert. Dafür sind mit 100 kGy aktivierten Grundfolien als Standardmembran in beiden Systemen benutzt. Die Reaktionsbedingungen werden in Tabelle 29 eingetragen.

Tab. 29: Reaktionsbedingungen über die Variation der Monomere.

| Temperatur / °C | Lösemittel | Reaktionszeit / h | Dosis / kGy | AMPS: AA / mol-% |
|--------------------|------------------|----------------------|----------------|---------------------|
| 80 | H ₂ O | 4 | 100 | 50: 50 |

Aus den Messwerten ergibt sich Abbildung 48. Offenbar sind die *PGs* proportional zu der Konzentration des Monomers. Mit einem Monomeranteil von 10 mol-% betragen die *PGs* knapp 50% für beide Systeme. Darauf wurden die Polymere vermutlich ungleichmäßig gepfropft. Deswegen sind diese Polymermembranen mit diskontinuierlichen funktionellen Gruppen isoliert.

Wenn die Monomerkonzentration weiter steigt, bekommt man erwartungsgemäß die durchgepfropften PEMs ab 15 Vol.-% Monomeranteil. Dies kann durch die gemessene Leitfähigkeit bewiesen werden. Aber gerade bei diesem Punkt mit einem Anteil des Monomers von 15 Vol.-% reicht es noch nicht aus, um den gewünschten *PG* von 500 bis 600% für das ETFE-System sowie 350 bis 400% für das PVDF-System (siehe Variation der Reaktionszeit) zu erreichen. Mit 20 Vol.-% Monomeranteil im Ansatz wurde diese Zielgröße erreicht. Dabei wurden die *PGs* der gepfropften ETFE-Folie von 556% und 356% für die PVDF-Folie beobachtet. Ab 25 mol-% Monomeranteil steigen die Werte stark an. Die *PGs* erhöhen sich auf mehr als 1000%. Bei diesen PEMs erscheinen die Wasserblasen (siehe Abb. 46) wieder. Betrachtet man die praktische Anwendung der Polymermembran ist eine Monomerkonzentration von 20 Vol.-% geeignet für die PEM-Synthese.

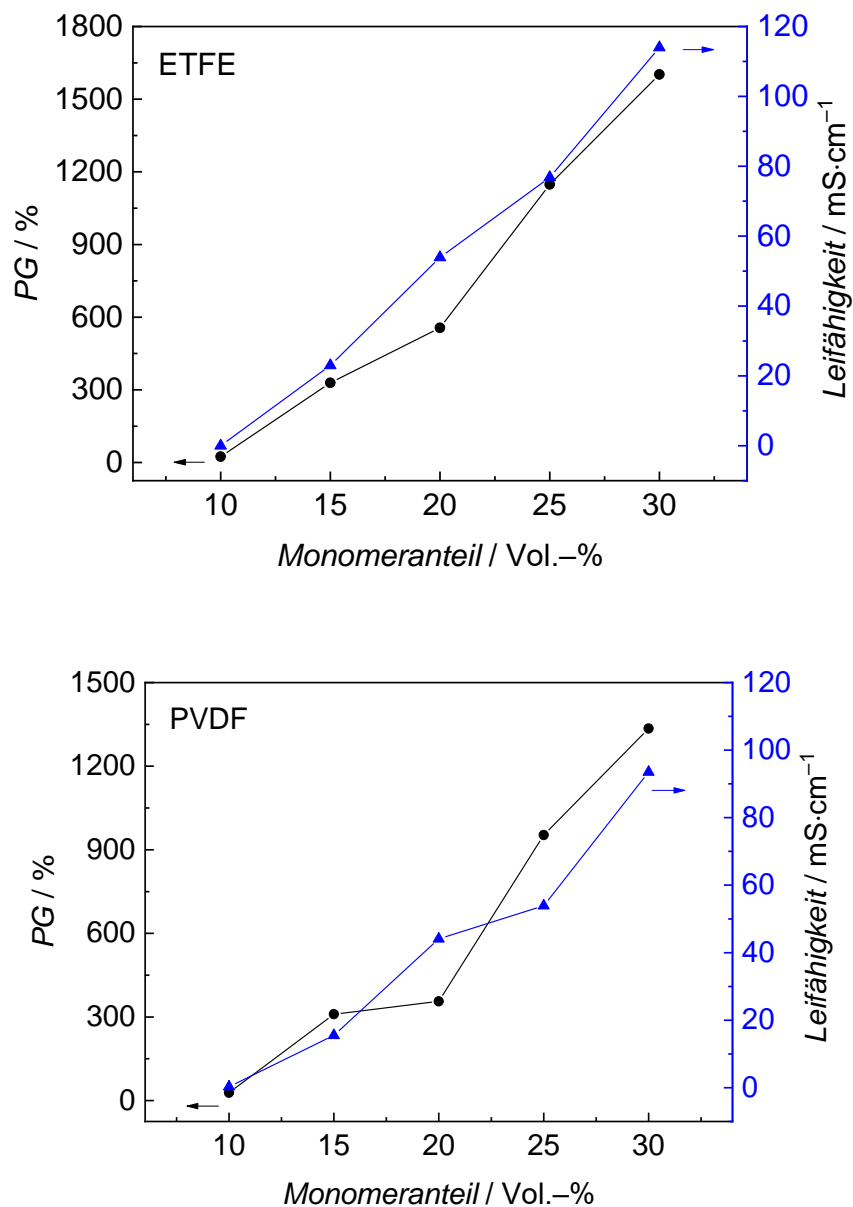


Abb. 48: Entwicklung der PGs und der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration für ETFE– und PVDF–Folien.

Variation von eingesetztem AMPS im Monomeranteil

Wegen der unterschiedlichen elektrischen Fähigkeit der Sulfonsäuregruppe und der Carboxylgruppe, ist es wichtig zu wissen, welches Verhältnis zwischen den eingesetzten Monomeren den größten Beitrag zur Eigenschaft der PEM, besonders für die Leitfähigkeit, leisten kann. In diesem Kapitel

wurde die Pfropfpolymerisation mit verschiedenem Monomerverhältnis durchgeführt. Die Bedingungen in Experimenten befinden sich in Tabelle 30.

Tab. 30: Reaktionsbedingungen für die Untersuchung des Monomerverhältnisses.

| Temperatur / °C | Lösemittel | Reaktionszeit / h | Dosis / kGy | Monomeranteil / Vol.-% |
|--------------------|------------------|----------------------|----------------|---------------------------|
| 80 | H ₂ O | 4 | 100 | 20 |

Die erzielten *PGs* und die entsprechenden Leitfähigkeiten werden in Abbildung 49 aufgeführt. Es ist gut erkennbar, dass der *PG* stark abhängig von dem AMPS–Anteil im Ansatz ist.

Im ETFE– und PVDF System entwickeln sich die erhaltenen *PGs* ganz ähnlich. Mit 10 und 20 mol–% AMPS im Monomeranteil steigt der *PG* stetig an. Dazu verändert sich die Leitfähigkeit dieser Polymermembranen analog. Vermutlich ermöglicht der zunehmende Anteil von AMPS im Ansatz, dass mehr AMPS im Copolymer eingebaut wird. Ein deutlicher Abfall der *PGs* ist ab einem AMPS–Anteil von 30 mol–% zu erkennen. Danach gibt es einen kontinuierlichen Rückgang, welcher auf knapp 300% bei 60 mol–% AMPS verringert wird. Wenn 70 mol–% AMPS in der Reaktion eingesetzt wird, beträgt der *PG* knapp 50%. Mehr AA im Ansatz begünstigt das Wachstum der Folie. Besonders die Homopolymerisation von AA verläuft ziemlich gut. Es wurden die *PGs* von jeweils knapp 1800% für die ETFE–Folie und ca. 1000 % für die PVDF–Folie erreicht. Es bedeutet, dass AA bevorzugt in dem Copolymer eingebaut wird. Auffällig ist jedoch, dass die durch die Homopolymerisation von AA resultierenden Polymermembranen in beiden

Systemen eine sehr geringe Leitfähigkeit von knapp $5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ zeigen. Dies weist auf eine eingeschränkte Protonenleitung der Carboxylgruppe hin.

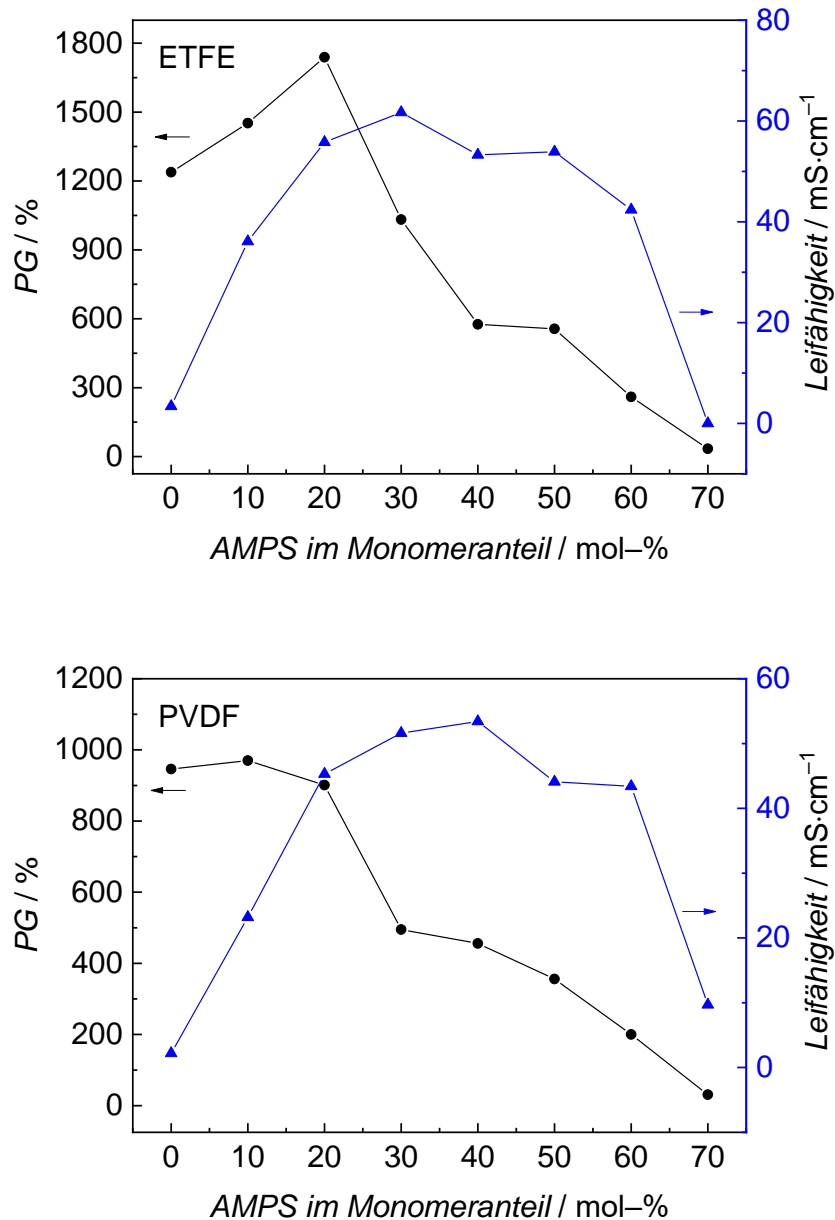


Abb. 49: Entwicklung der *PGs* und der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Monomerverhältnissen für ETFE– und PVDF–Folien.

Die spezifische Leitfähigkeit der Proben verändert sich nicht analog zu den *PGs*. Beispielsweise die 3 PEMs im ETFE–System, die jeweils mit 20, 30 und 40 mol-% AMPS hergestellt werden, besitzen ganz verschiedenen *PGs*

von 1800 bis knapp 600%, während ihre Leitfähigkeiten sehr ähnlich sind. Dies geht vermutlich auf den hohen AMPS–Anteil in den PEMs mit relativ niedrigen *PGs* zurück. Um diese Einschätzung zu beweisen, wurden alle Proben weiter mittels der Elementaranalyse untersucht. Weil nur AMPS das Element N besitzt, wird der N–Gehalt zur Bestimmung des AMPS–Anteils im Copolymer genutzt. Das Verhältnis zwischen AMPS und AA im Ansatz und im Copolymer werden in Abbildung 50 illustriert.

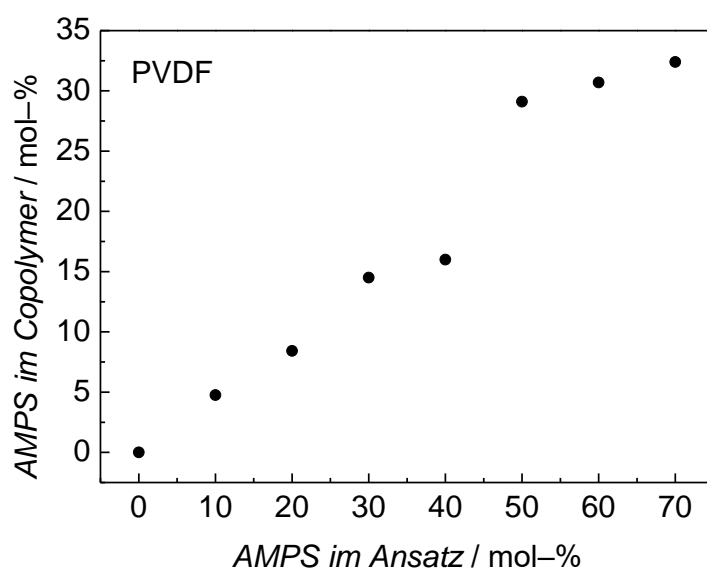
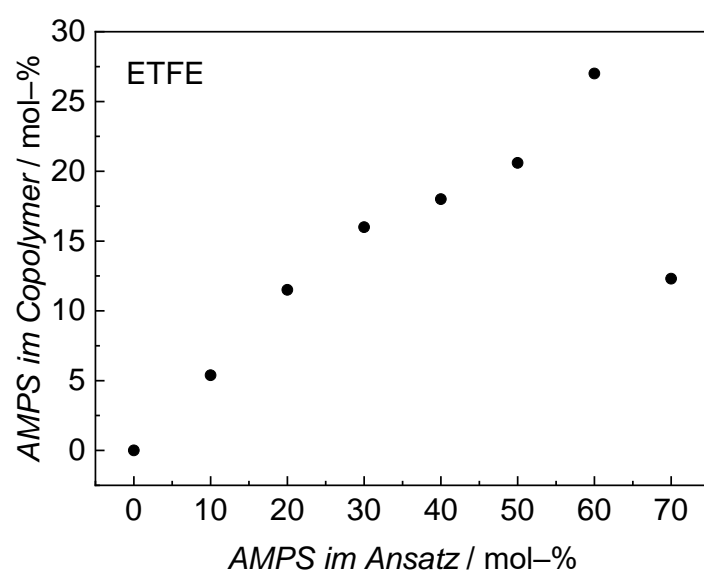


Abb. 50: Auftragung des AMPS-Anteils im Ansatz gegen den AMPS-Anteil im Copolymer.

Erwartungsmäßig wird mehr AMPS im Copolymer mit zunehmendem AMPS-Anteil im Ansatz eingebaut. Diese Tendenz ist deutlicher im PVDF-System zu sehen. Im ETFE-System entsteht eine Ausnahme mit 70 mol-% AMPS im Ansatz. Statt einer weiteren Erhöhung sink der AMPS-Anteil im Copolymer bei diesem Punkt. Die entsprechende PEM zeigt einen sehr niedrigen *PG* von 34%. Da in diesem Fall das Copolymer ungleichmäßig auf die Grundfolie gepfropft wird, kann es zur großen Abweichung bei der weiteren Analyse führen.

Wenn man sich für ein Optimum des AMPS-Anteils entscheidet, sollten die erhaltenen *PGs* mit der entsprechenden Leitfähigkeit der Proben berücksichtigt werden. Basierend auf die Ergebnisse sind 50 oder 60 mol-% AMPS im Monomeren geeignet für die PEM-Synthese.

4.2.2.2 Verwendung vom Vernetzungsmittel in der Pfropfpolymerisation

Nach den Ergebnissen der früheren Forschung kann die Verwendung vom Vernetzungsmittel die Pfropfpolymerisation begünstigen. In diesem Kapitel wurde der Vernetzter jeweils im ETFE- und PVDF-System eingesetzt, um das Wachstum der vernetzten Polymermembran zu untersuchen. Dabei wurden ein Monomeranteil aus 50 mol-% AMPS, 48 mol-% AA und 2 mol-% MBAA in den Reaktionen eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen werden in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tab. 31: Reaktionsbedingungen für die Synthese der vernetzten PEMs.

| Temperatur / °C | Lösemittel | Reaktionszeit / h | Dosis / kGy | Monomeranteil / Vol.-% |
|--------------------|------------------|----------------------|----------------|---------------------------|
| 80 | H ₂ O | 4 | 100 | 20 |

Auf zwei verschiedene Methoden kann der Vernetzer an einer Polymerisation teilnehmen. Eine davon ist der Vernetzer mit allen anderen Komponenten, wie die Monomeren und das Lösungsmittel in den Reaktor „gleichzeitig“ zu zugeben. Der andere ist „danach“ zu zugeben. In diesem Fall fängt die Pffropfpolymerisation zuerst ohne den Vernetzer an, welcher aber nach einem bestimmten Zeitpunkt in der Reaktionsmischung zugefügt wird. In dieser Versuchsreihe wird besonders die Zugabezeit von dem Vernetzer MBAA untersucht.

Als Referenz im ETFE–System wird eine ETFE–Folie in Abwesenheit von MBAA unter den in Tabelle 30 beschriebenen Reaktionsbedingungen synthetisiert. Diese ETFE Polymermembran hat einen *PG* von 556% und eine Leitfähigkeit von 53,9 mS·cm⁻¹. Dies entspricht den zwei Linien in Abbildung 51. Eine PVDF–Folie ohne Vernetzer wurde mit denselben Bedingungen vorbereitet und dient als Referenz im PVDF–System. Ihre *PG* (356%, schwarze Linie) und Leitfähigkeit (44,1 mS·cm⁻¹, blaue Linie) werden in Abbildung 52 eingetragen.

Es ist gut erkennbar, dass es in beiden Systemen ein Maximum gibt. Wie erwähnt, in Anwesenheit des Vernetzers wird die Reaktionsmischung immer viskoser. Falls MBAA zu früh oder gleichzeitig in der Reaktionsmischung eingefügt wird, geliert die Mischung sehr leicht, dadurch wird der Stofftransport der Pffropfpolymerisation gehemmt. Im Laufe der Zeit verringert sich die Anzahl der auf der Folie vorhandenen Radikale und es

stehen immer weniger Radikale zur Verfügung. Deswegen hat eine zu späte MBAA Zugabe keinen deutlichen Einfluss auf das Wachstum der Probe.

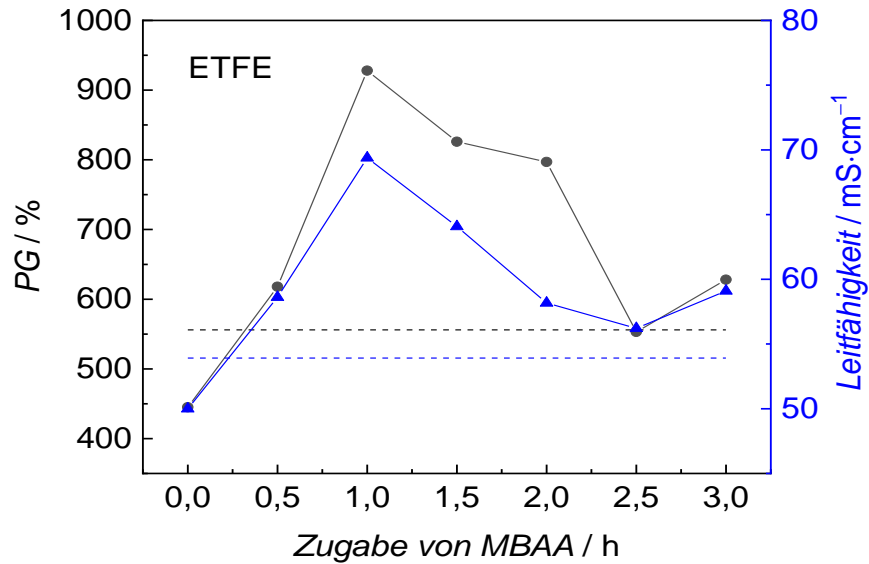


Abb. 51: PGs und entsprechende Leitfähigkeit mit verschiedener Zugabezeit von MBAA für ETFE-Folien.

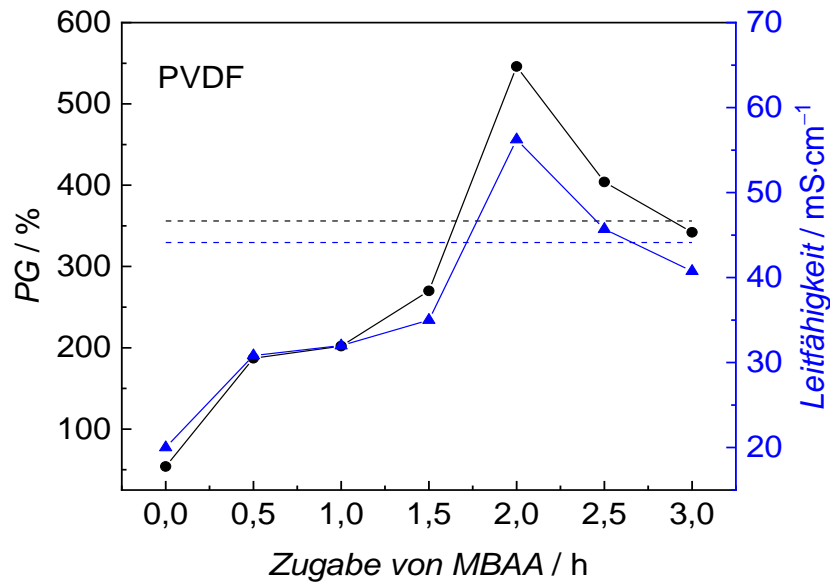


Abb. 52: PGs und entsprechende Leitfähigkeit mit verschiedener Zugabezeit von MBAA für PVDF-Folien.

Das Vernetzungsmittel kann einen stärkeren Beitrag zu ETFE-Folien als PVDF-Folien leisten. Im ETFE-System begünstigt eine Zugabezeit zwischen 0,5 bis 2 h den Endpfropfgrad. Ein Maximum wird mit der Zugabezeit von 1 Stunde beobachtet. Dabei zeigt die vernetzte PEM einen *PG* von fast 900% mit einer Leitfähigkeit von $70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu ist der optimale Zeitbereich der Zugabe relativ eng. Der Vernetzer sollte nach ungefähr 2 Stunden in der Reaktionsmischung zugegeben werden, sodass ein höherer *PG* und Leitfähigkeit als die Referenz ohne Vernetzer erreicht wird.

4.2.2.3 Charakterisierung der PEMs

Zur Bewertung der synthetisierten PEMs wird im folgenden Text ein Überblick über die thermischen, mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der synthetisierten PEMs gegeben. Nafion 117 dient als Referenz.

Thermische Stabilität

Die PEMs werden für die Anwendung in der NT-PEMFC oder in der VRFB geplant. Die VRFB wird üblicherweise bei RT und die NT-PEMFC bei 50 bis 110 °C betrieben. Deshalb ist eine gute thermische Stabilität der PEM erforderlich. Zum Vergleich der PEMs mit verschiedenen Basisfolien wurde je eine Membran aus dem ETFE- (AAE440, *PG* = 440%) und dem PVDF-System (AAP430, *PG* = 430%) ausgewählt und mit der TGA charakterisiert. Die Messkurven werden in Abbildung 53 dargestellt.

Beide synthetisierten PEMs zeigen eine ähnliche Tendenz in den TGA-Messungen. Am Anfang wird eine Senkung der Kurven bis ca. 200 °C bemerkt. Dies entspricht der Verdampfung des Kristallwassers in den PEMs. Ab 200 °C beginnt der Abbau der Polymerketten. Die

Zersetzungstemperatur für das ETFE–Grundgerüst beträgt 500 °C, während PVDF ab 400 °C schon anfängt, abzubauen. Dies ist aus der Literatur [159,160] bekannt. Im Vergleich dazu wird die erste Abbaustufe für Nafion 117 von 200 bis 380 °C beobachtet. Dabei wurden 5% Masse der Nafion Membran verloren. Wenn die Messtemperatur weiter auf 400 °C steigt, kommen zwei weitere Abbaustufen, welche durch die Zersetzung der Seitenketten und der Hauptketten verursacht werden.

Nach den Ergebnissen sind die zwei ausgewählten PEMs bis ungefähr 200 °C stabil. Diese sind also für den Einsatz in der NT–PEMFC geeignet.

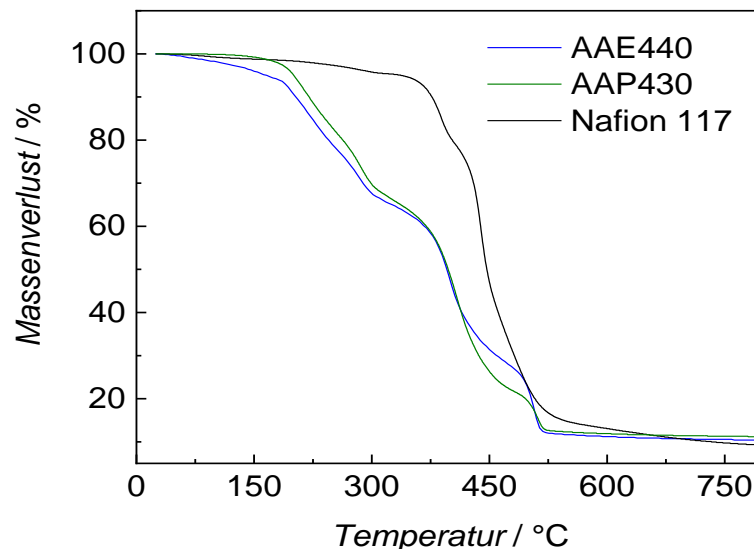


Abb. 53: TGA–Kurven für AAE440, AAP430 und Nafion 117.

Mechanische Stabilität

Um die mechanische Stabilität der PEMs zu bestimmen, wurden die Zugdehnungsversuche mit den feuchten Membranen durchgeführt. Der Einfluss des *PGs* und des Anteils der Grundfolie in der PEM auf die mechanische Stabilität der Proben wurde untersucht.

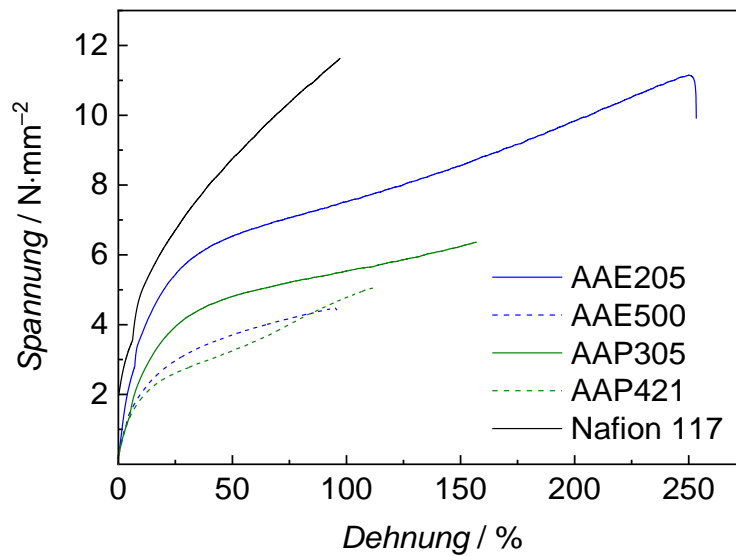


Abb. 54: Spannungs–Dehnungs–Diagramm der synthetisierten PEMs mit verschiedenen Basisfolien und *PGs*.

Dafür werden jeweils zwei ETFE–PEMs (AAE205, AAE 500) und zwei PVDF–PEMs (AAP305, AAP421) zur Analyse verwendet. Die Zahl in den Probenamen steht für den *PG* der Probe. Beispielsweise besitzt AAE205 einen *PG* von 205%. Die Messkurven sind in Abbildung 54 dargestellt.

Der *PG* beschreibt ein Massenverhältnis zwischen dem Grundgerüst und dem darauf gepfropften Polymer für die getrocknete PEM, während in der Spannungs–Dehnungs–Messung die feuchten PEMs vermessen werden. Deswegen sollte der *PG* kein direkter Einflussparameter für die Messungsergebnisse sein. Stattdessen wird der Anteil der Grundfolie der feuchten PEMs mit Hilfe der Kombination des *PGs* mit der Wasseraufnahme (WA) der PEM ermittelt werden. Die Kenngröße der Zugdehnungsmessung, die WA der PEMs sowie der berechnete Anteil des Grundgerüsts werden in Tabelle 32 zusammengefasst. Als Kenngröße lassen sich die Werte der Zugfestigkeit, das Elastizitätsmoduls und die Bruchdehnung aus der Spannungs–Dehnungs–Diagramm abgelesen.

Tab. 32: Ergebnisse der Zugdehnungsversuche, die Wasseraufnahme und der Anteil der Grundfolie für die PEMs.

| Probe | R_m / N·mm ⁻¹ | E / N·mm ⁻¹ | ε / % | WA / Gew.-% | Grundfolie in nassen PEMs / Gew.-% |
|------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|--|
| AAE205 | 11,2 | 42,1 | 253 | 162 | 13 |
| AAE500 | 4,49 | 36,7 | 95,8 | 253 | 4,8 |
| AAP305 | 6,36 | 29,5 | 157 | 177 | 8,9 |
| AAP421 | 5,02 | 26,0 | 112 | 209 | 6,2 |
| Nafion 117 | 11,6 | 30,6 | 97 | 38 [161] | – |

Der Anteil des Grundgerüsts ETFE oder PVDF spielt eine wichtige Rolle für die mechanischen Eigenschaften der synthetisierten PEM. Je mehr Anteil der Grundfolie in der PEM, desto mechanisch stabiler sollte die PEM sein, da die fluorierten Ketten eine ausgezeichnete Stabilität zeigen. Dies entspricht den Ergebnissen in beiden Systemen. Die Probe AAE500 erhält 4,8 Gew.-% ETFE im Nasszustand. Dagegen beträgt der ETFE-Anteil bei AAE205 13 Gew.-%, sodass verdoppelte Werte der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung erreicht werden. Es weist eine steigende Toleranz von AAE205 gegen Belastung auf. Sein E -Modul verändert sich nicht stark, es steigt jedoch. Die erhöhte mechanische Stabilität wurde auch im PVDF-System bei AAP305 und AAP421 beobachtet. Mit mehr ETFE in der Struktur zeigt AAP305 höhere Werte bei allen 3 Kenngrößen.

Wenn man die PEMs im ETFE-System mit denen im PVDF-System vergleicht, sind ihre Zugfestigkeit und Bruchdehnung immer proportional zum Anteil der Grundmaterialien. Die Werte des E -Moduls im ETFE-System sind jedoch höher als im PVDF-System. Das heißt, das E -Modul der PEMs ist sehr materialabhängig. Dieser Wert beschreibt die Elastizität der Probe. Die meisten elastischen Materialien besitzen eine kleine Zahl des E -Moduls. Aus den Daten in Tabelle 32 kann man schließen, dass AAE500

elastischer als AAE205 und AAP421 elastischer als AAP305 ist. Ein höherer *PG* bringt der Grundfolie mehr Copolymere mit funktionellen Gruppen und Wasser. Dies begünstigt die Elastizität der fertig hergestellten PEMs.

Mit Nafion 117 als Referenz ist gut zu erkennen, dass die PEMs aus AMPS und AA eine sehr gute mechanische Stabilität zeigen. Auch bei den Proben AAE500 und AAP421 mit hohem *PG* kann eine Bruchdehnung von mehr als 200% erzielt werden.

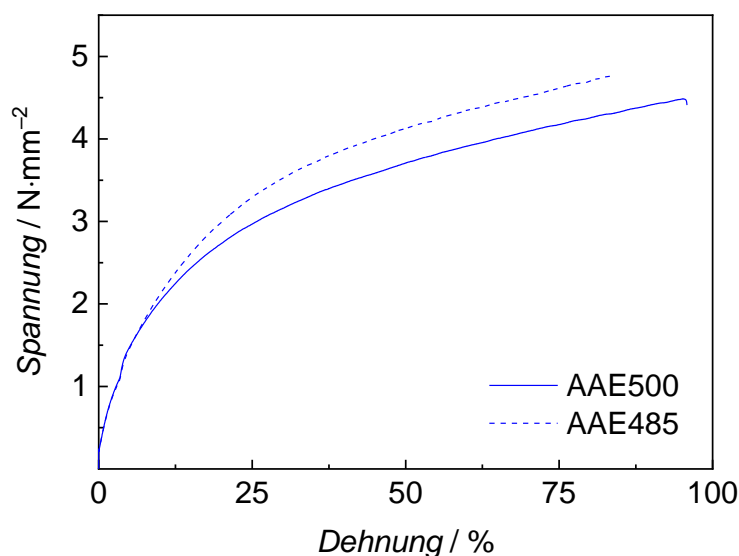


Abb. 55: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die PEM AAE nach der Trocknung, AAE500 als Referenz.

Weil Wasser bei der Funktion der PEMs als Protonenleiter mitspielt, werden die PEMs immer in nassem Zustand aufbewahrt. Als eine Zielgröße der PEM-Synthese wird der *PG* nach jeder Pfropfpolymerisation ermittelt. Normalerweise wurden mindestens zwei Stücke Folie im Reaktor eingesetzt. Eine wird zur Berechnung des *PGs* getrocknet und die andere bleibt nach der Polymerisation im Wasser. Falls man den genauen *PG* der Polymermembran berechnen möchte, sollte dieselbe PEM getrocknet

werden, um das Gewicht zu wiegen. Es ist deshalb wichtig zu wissen, wie verändert sich die mechanische Stabilität der Polymermembran, welche einmal getrocknet und wieder im Wasser gequollen wird. Dafür wurde eine auf die ETFE-Folie gepfropfte PEM (AAE485, $PG = 485\%$) nach der Trocknung wieder in nassem Zustand mit Hilfe des Zugdehnungsversuchs (siehe Abb. 55) getestet. AAE500 besitzt einen PG von 500% wird als Referenz verwendet.

Die erhaltenen Kenngrößen der Messung werden in Tabelle 33 dargestellt. Nach den Messdaten zeigt AAE 485 eine ähnliche Stabilität wie AAE500. Auffällig ist jedoch der kleinere Wert der Bruchdehnung von 83,7% im Vergleich zu 90,8% von AAE500. Auf der Oberfläche von AAE485 entstehen einige kurze Risse nach der Trocknung. Wahrscheinlich wird die reduzierte Bruchdehnung dadurch verursacht. Generell gesagt, die nach einmal Trocknung wieder befeuchtete PEM besitzt noch genug mechanische Stabilität.

Tab. 33: Messdaten der Proben AAE500 und AAE485.

| Probe | $R_m / \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ | $E / \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ | $\varepsilon / \%$ |
|--------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| AAE500 | 4,30 | 35,6 | 90,8 |
| AAE485 | 4,76 | 35,8 | 83,7 |

Spezifische Leitfähigkeit

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde für die Messung der Proben AAE205, AAE500, AAP305 und AAP421 durchgeführt, um ihre Leitfähigkeiten bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 dargestellt. Erwartungsgemäß steigen alle Leitfähigkeiten mit steigender Temperatur. Die höchsten Leitfähigkeiten werden bei der Membran AAE500 beobachtet. Bei den anderen drei Proben wurden bei 30 °C sehr ähnliche Leitfähigkeiten,

zwischen $39,7$ und $45,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, bestimmt. Bei $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unterscheiden sich die Werte für alle Proben stärker, wobei der niedrigste Wert von $46,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ für AAP 305 und der höchste Wert von $66,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ für AAE500 beobachtet wurden. Im Vergleich zu dem Wert von Nafion 117 bei $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ von $54 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ sind für alle gemessene Proben eine gute Leitfähigkeit vorhanden. Dies geht auf den hohen *PG* der Proben zurück.

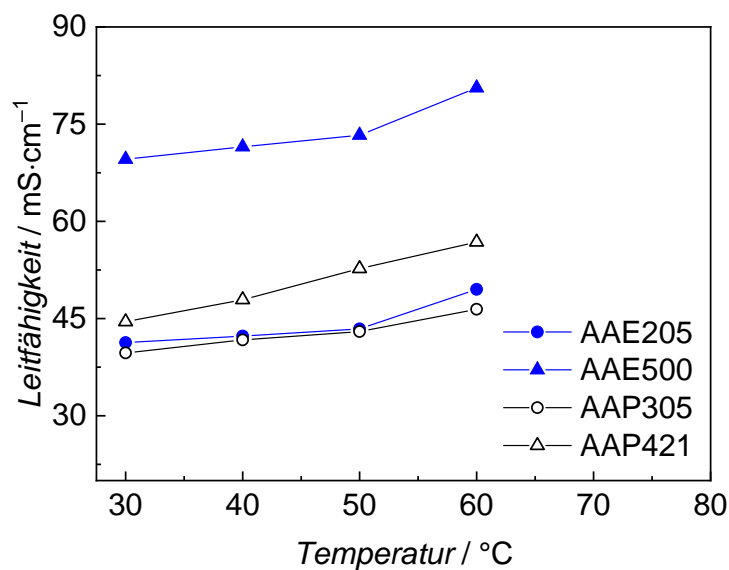


Abb. 56: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von den steigenden Temperaturen.

Brennstoffzellenmessung

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass die PEMs, die durch Copolymerisation von AMPS und AA auf aktiviertem ETFE und PVDF hergestellt wurden, vielversprechende mechanische und elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Es muss jedoch noch getestet werden, wie sich diese Membranen in einer Brennstoffzelle verhalten.

Die kompletten Messungen sind das Ergebnis der Dauermessung bei konstanter Stromstärke von $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und der danach durchgeführten Polarisationskurve. Jeweils wurden die PEMs aus dem ETFE- und PVDF-System ausgewählt. Trotzdem die auf ETFE basierenden PEM keine flache

Oberfläche besitzt, wurde die PEM AAE500 wegen ihrer ausgezeichneten Leitfähigkeit in der Brennstoffzelle eingesetzt. In Abbildung 57 wird die Leistungsdichte der Probe gegen die Betriebszeit aufgetragen. Die Leistungsdichte bezieht sich auf den Endpunkt der Messkurve.

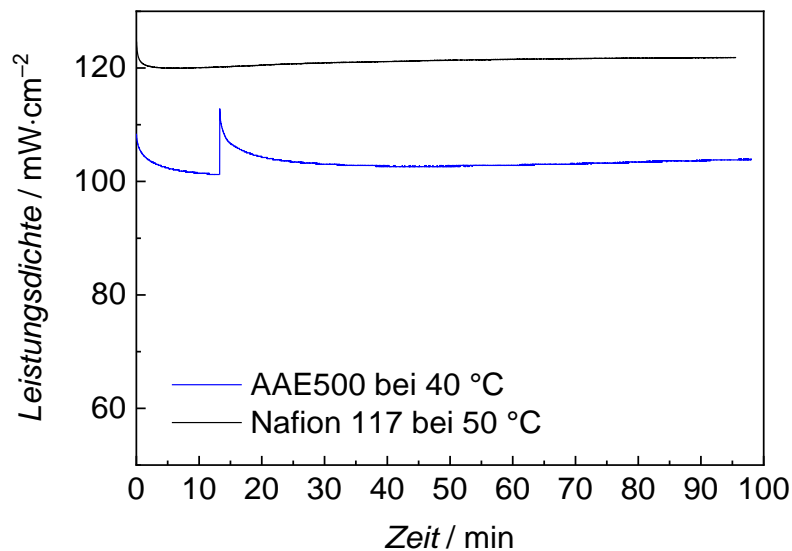


Abb. 57: Dauermessung von AAE500 mit Nafion 117 als Referenz.

Die Probe wurde zuerst bei 40 °C gemessen. Nach einer Stunde bleibt die Kurve stabil und eine Leistungsdichte von 104 mW·cm⁻² wurde erreicht. Wenn die Temperatur auf 50 °C steigt, sinkt die Spannung erheblich auf 0 V nach 20 Minuten. Es wurde vermutet, dass die Membran schon geschädigt war. Nach dem Abbau war die PEM nicht beschädigt aber fast getrocknet. In Abwesenheit von Wasser kann die PEM Protonen nicht mehr leiten.

Dagegen besitzen fast alle PEMs in PVDF-System eine glatte Oberfläche, dieses führt zu einer besseren Kontaktierung der PEM in der Messzelle. Die zwei PEMs AAP305 und AAP421 wurden für die Brennstoffzellenmessungen vorbereitet und vermessen. In Abbildung 58 stehen die Ergebnisse für AAP305.

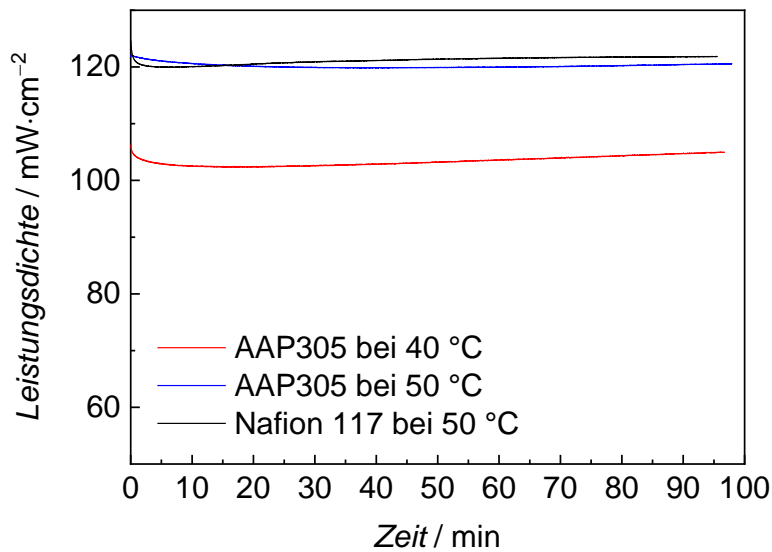


Abb. 58: Dauermessung von AAP305 bei 40 und 50 °C.

Im Allgemeinen sind die Leistungsdichten über die Zeit konstant. Wie erwartet ist die Leistungsdichte für den Brennstoffzellenbetrieb bei 50 °C höher als bei 40 °C. AAP305 zeigt einen ähnlichen Wert von $105 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, wie AAE500 bei 40 °C, trotz der Probe einen relativ niedrigen *PG* besitzt. Bei 50 °C entspricht die Leistungsdichte der Probe von $121 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ schon dem Level von Nafion 117 ($122 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) unter gleichen Messbedingungen.

Eine ausgezeichnete elektrochemische Leistung wurde bei der PEM AAP421 erwartet (siehe Abb. 59 oben). Die Messung mit der Stromstärke von $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ wurde bei 40 und 50 °C fast 5 Stunden laufen gelassen. Bei 50 °C zeigt die Probe eine sehr hohe Leistungsdichte von $134 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Neben den Leistungsdichten wurden die Polarisationskurve von AAP421 bei 40 und 50 °C durchgeführt. Die Daten sind in Abbildung 59 (unter) dargestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Nafion 117 bei 50 °C in derselben Abbildung eingetragen.

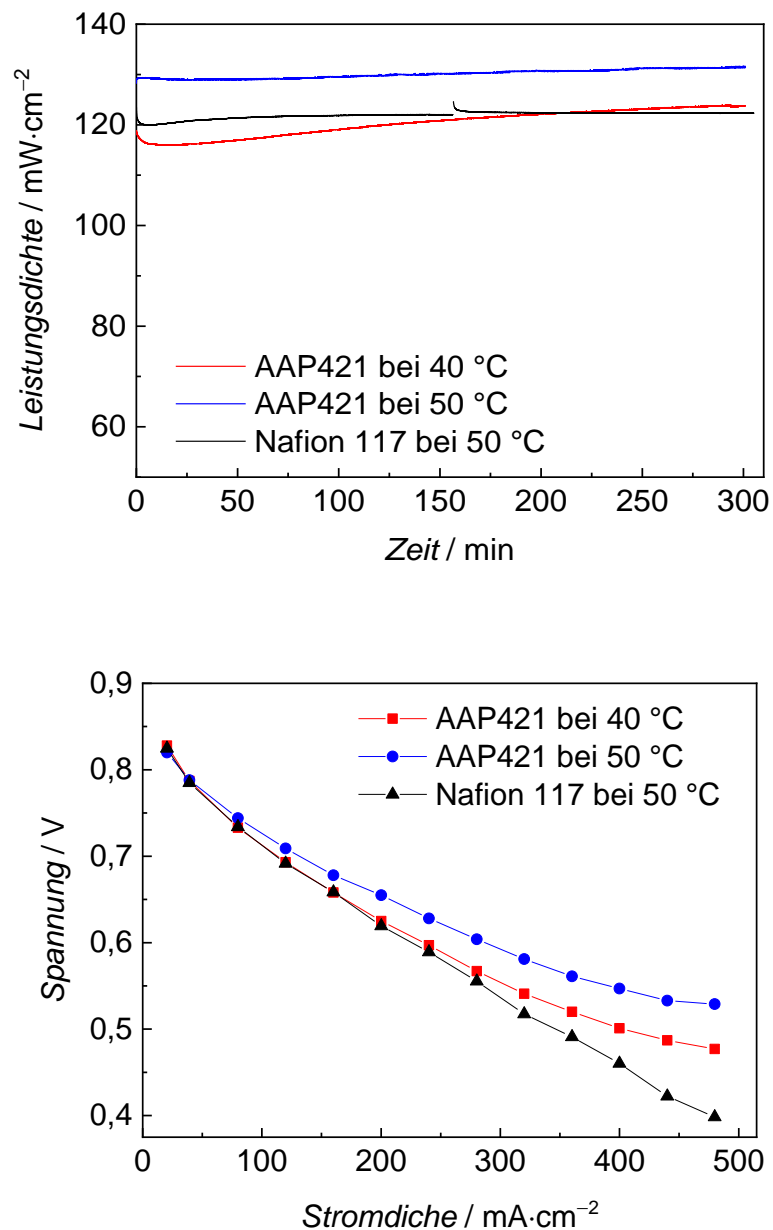


Abb. 59: Brennstoffzellenmessung der Probe AAP421.

Die für AAP421 erhaltene Strom–Spannungs–Kennlinie zeigt eine leichte Krümmung, während die Messdaten von Nafion 117 eine lineare Abhängigkeit zeigt. Die Datenpunkte zwischen $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $320 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ wurden zur Berechnung des ohmschen Widerstands verwendet. Die resultierenden Werte sind $23 \text{ m}\Omega$ und $26 \text{ m}\Omega$ bei 40 bzw. 50 °C. Für Nafion 117 wird ein Widerstand von $34 \text{ m}\Omega$ berechnet. In Tabelle 34 werden

die Kenngröße in der Brennstoffzellenmessung von AAP421 und Nafion 117 dargestellt.

Tab. 34: Kenngröße von AAP421 in dem Brennstoffzelletest in Vergleich zu Nafion 117.

| | Leistungsdichte / $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Widerstand / $\text{m}\Omega$ |
|----------------------|--|-------------------------------|
| AAP421 bei 40 °C | 124 | 26 |
| AAP421 bei 50 °C | 132 | 23 |
| Nafion 117 bei 50 °C | 122 | 34 |

Im Allgemeinen zeigen die PEMs in beiden Systemen eine gute Leitfähigkeit und ausreichende mechanische Stabilität. Die PVDF-PEMs haben jedoch eine flachere Oberfläche, was die Kontaktierung der PEM in der Messzelle begünstigt. Aus diesem Grund zeigt der PVDF-Film eine bessere Leistung bei der Brennstoffzellenmessung.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Polymerelektrolytmembran (PEM) für die Anwendung in der H_2/O_2 Brennstoffzelle und in der Vanadium-Redox-Flow-Batterie synthetisiert. Die PEM-Synthese erfolgt durch die strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation der Monomere mit den funktionellen Gruppen auf die Gerüstmaterialien.

Kommerzielle ETFE- und PVDF-Folien werden als Grundmaterialien eingesetzt. Analog zu Teflon[®] bieten die fluorierten Basisfolien der PEM gute chemische, thermische und mechanische Stabilität. Zum Leiten der Protonen ist eine große Menge von protonenleitenden Gruppen, wie Sulfonsäuregruppen auf der Polymermembran nötig. Dafür sind entweder die Monomere mit einer aktiven Gruppe, die durch weitere Sulfonierung in Säuregruppe umgewandelt werden können, oder die Monomere, die bereits Säuregruppe enthalten, erforderlich. Beispiele hierfür sind die Monomere GMA mit der Epoxidgruppe und AMPS mit der Sulfonsäuregruppe in ihrer Struktur. Wegen der beschränkten mechanischen Stabilität von PGMA und der geringen *PGs* von PAMPS auf der Basisfolie, wurden jeweils geeigneten Maßnahmen unternommen, um die Eigenschaft der PEMs zu verbessern.

Neben der Verwendung des Comonomers HEMA zusätzlich zu GMA [140] kann die mechanische Stabilität von PGMA auch durch die Verwendung eines Vernetzungsmittels erhöht werden. Dafür wurde die fertig synthetisierte ETFE-*g*-PGMA Folie mit 4,4-Diaminodiphenylsulfon (APS) modifiziert. Die Aminogruppe von APS reagiert mit den Epoxidgruppen von zwei GMA-Einheiten, damit sich stabile drei dimensionale Strukturen der Polymere bilden. Bei der vernetzten Membran wird eine deutliche Zunahme der mechanischen Eigenschaft erhalten. Aber zu viel Vernetzer im Ansatz sollte vermieden werden, weil die funktionelle Epoxidgruppe von GMA durch die Vernetzung verbraucht werden. Dadurch verringert sich die

Protonenleitfähigkeit der PEM. Nach den Ergebnissen wurde ein Verhältnis von PGMA und APS von 100: 5 in mol-% optimiert. Dabei kann die vernetzte PEM eine hohe Leitfähigkeit von $65 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 60°C erhalten und eine fast doppelt so hohe Bruchdehnung von 37% im Vergleich zu 20% ohne Vernetzung erreichen.

Wegen der Löslichkeit von PVDF in DMF, wurde die Pfropfpolymerisation von GMA und HEMA mit DMF als Lösungsmittel nur auf der ETFE-Folie durchgeführt. Die ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) Folien wurden in der VRFB eingesetzt, dabei wurde bemerkt, dass nicht nur die Protonen, sondern auch die Vanadiumionen durch die PEM diffundieren. Das Phänomen entspricht dem sogenannten Crossover-Effekt, welcher durch die Coulomb-Effizienz beschrieben wird. Um einen großen Crossover-Effekt zu vermeiden, wurden die vernetzten ETFE-*g*-P(GMA-*co*-HEMA) Folien untersucht. Mit Hilfe eines Versuchsplans wurde die Reaktionstemperatur für die Synthese der vernetzten Polymere membran optimiert. Diese beträgt 60°C . Die Anwesenheit des Vernetzers ermöglicht auch eine Beschleunigung der Pfropfpolymerisation. Im GMA/HEMA System ist eine 7 stündige Polymerisation auf die Grundfolie (100kGy) [140] erforderlich, um einen ausreichenden *PG* von 200% zu erhalten. Stattdessen wird die Reaktionszeit der Copolymerisation (40–60 kGy Folie) mit dem Vernetzungsmittel auf 3 Stunden verkürzt. Die erhaltene PEMs besitzt höhere mechanische und elektrochemische Eigenschaften im Vergleich zur der PEM ohne Vernetzer. Die Bruchdehnung erhöht sich von 22% ohne Vernetzer auf 53% mit Vernetzer. Bei einer vernetzten Probe mit dem *PG* von 225% wurden die ausgezeichneten Leistungsdichten von $134 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ in der H_2/O_2 Brennstoffzelle und $474 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ in der VRFB beobachtet. Außerdem wurde der Crossover-Effekt erwartungsmäßig durch die Anwendung des Vernetzers reduziert. Die PEMs mit und ohne Vernetzer im

Ansatz zeigen eine niedrigere Coulomb-Effizienz als Nafion 117. Dies geht vermutlich auf ihren hohen *PG* von mehr als 200% zurück, welcher den hohen Crossover-Effekt verursachen kann.

HEMA ist auch ein gutes Comonomer für AMPS. Die Copolymerisation von AMPS und HEMA findet im Lösungsmittelgemisch von H₂O/DMF statt. Durch die Variation der Reaktionsparameter, wie der Temperatur oder der Zeit wurden die Verläufe der Copolymerisation untersucht. Basierend darauf wurden die Polymermembranen mit dem Vernetzer MBAA mit 60 mol-% AMPS im Monomeranteil (40 Vol.-% in der Reaktionsmischung) bei 70 °C auf den PVDF-Folien synthetisiert. Es scheint, dass der eingesetzte Vernetzer das Wachstum der Polymermembran erst mit einer Zugabezeit von einer bis zwei Stunden nach dem Versuchsstart begünstigt. Wie im System GMA/HEMA besitzt die vernetzte PVDF-*g*-P(AMPS-*co*-HEMA) Folie bessere Eigenschaften im Vergleich zur PEM ohne Vernetzer. Die vernetzte Probe AHM-P-7 (*PG* = 621%) enthält eine ausgezeichnete Bruchdehnung von 172% nach der Zugdehnungsmessung, während dieselbe Kenngröße von Nafion 97,2% beträgt. Außerdem wird eine Leistungsdichte von 122 mW·cm⁻² dieser vernetzten PEM bei 30 °C beobachtet. Dies entspricht dem Wert von Nafion 117 bei 50 °C. Daher ist davon auszugehen, dass die PEM AHM-P-7 bei 50 °C die Leistungsdichte von Nafion übertreffen kann.

Zusätzlich wurde die Lösungspolymerisation von AMPS und HEMA auf PVDF mit einer Vorbehandlung untersucht. Es wurde erwartet, dass die PVDF-Folie im Lösungsgemisch H₂O/DMF gequollen wird. Anschließend findet die Pfropfpolymerisation auf die behandelte Membran statt. Generell kann der Vorbehandlungsschritt einen Beitrag zur schnellen Zunahme des *PGs* für die PEMs mit relativer hohen Bestrahlungsdosen ab 100 kGy leisten. Die optimale Vorbehandlung sollte bei Zimmertemperatur 0,5 bis 1 Stunde

erfolgen. Zudem wurden die Massen der PVDF-Folie vor und nach der Vorbehandlung erfasst. Es ist kein Massenverlust entstanden nach der Vorbehandlung im Lösungsgemisch bei Raumtemperatur.

Wenn AMPS mit AA auf die Grundfolie polymerisiert, ist die synthetisierte PEM ohne weitere Sulfonierung verfügbar. Die hergestellten PEMs zeigen eine signifikant bessere mechanische Stabilität im Vergleich zu den PEMs im GMA/HEMA System. Es wird vermutet, dass die verbesserte mechanische Stabilität auf die Kettenübertragung zurückzuführen ist, die während der Copolymerisation mit Acrylsäure als Comonomer auftritt. Solche Übertragungen führen zu verzweigtem Material.

Die Verwendung von ETFE und PVDF als Grundmaterialien zeigt, dass die Pfropfung des Copolymers auf ETFE deutlich besser als die Pfropfung auf PVDF ist. Wahrscheinlich kommt dieses Phänomen daher, dass PVDF eine Kristallinität von ca. 22% hat und ETFE amorph ist. Somit wachsen die ETFE-Filme bei der Pfropfpolymerisation immer besser als die PVDF-Filme und erreichen die höheren *PGs*. Im Allgemeinen weisen beide PEM-Typen eine gute Leitfähigkeit und ausreichende mechanische Stabilität auf. Beispielsweise bei der Probe AAE500 (*PG* = 500%) wurde eine Protonenaustauschkapazität von $5,71 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, eine Leitfähigkeit von $80,6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (60 °C) mit einer Bruchdehnung von 95,8% ermittelt. Die PVDF-PEMs besitzen jedoch eine glattere Oberfläche, was eine Kontaktierung der PEM in der Brennstoffzelle begünstigt. Aus diesem Grund zeigen die auf PVDF-basierten PEMs eine bessere Leistung bei der Brennstoffzellenmessungen.

Neben den hervorragenden PEM-Eigenschaften enthält die eingeführte Synthesestrategie einige Vorteile gegenüber früheren Systemen (GMA/HEMA, AMPS/HEMA) zur Synthese der LT-PEMs. Durch die Wahl der Monomere wurde die Notwendigkeit nachfolgender

Sulfonierungsreaktionen vermieden. Außerdem kann reines Wasser als Lösungsmittel statt der zuvor verwendeten organischen Lösungsmitteln wie DMF verwendet werden. Es ist auch bekannt, dass Acrylate in Wasser sehr schnell polymerisieren. Zusammen mit einer höheren Reaktionstemperatur von 80 °C verkürzt sich die Reaktionszeit erheblich.

6 Anhang

6.1 Versuchsdaten

Pfropfpolymerisation von GMA und HEMA

Tab. 35: Punkte des Versuchsplans und die erhaltenen *PGs*.

| Probe | x_1 | x_2 | x_3 | T / °C | Monomeranteil / Vol.-% | Dosis / kGy | <i>PG</i> / % |
|-------|-------|-------|-------|-------------|---------------------------|----------------|------------------|
| VP-1 | -1 | -1 | 1 | 60 | 40 | 60 | 234 |
| VP-2 | -1 | -1 | -1 | 60 | 40 | 40 | 284 |
| VP-3 | -1 | 1 | 1 | 60 | 60 | 60 | 182 |
| VP-4 | -1 | 1 | -1 | 60 | 60 | 40 | 244 |
| VP-5 | 0 | 0 | 0 | 80 | 50 | 50 | 230 |
| VP-6 | 1 | 0 | 0 | 100 | 50 | 50 | 160 |
| VP-7 | 0 | -1 | 0 | 80 | 40 | 50 | 193 |
| VP-8 | 0 | 0 | -1 | 80 | 50 | 40 | 217 |
| VP-9 | 0 | 0 | 1 | 80 | 50 | 60 | 94 |
| VP-10 | -1 | 0 | 0 | 60 | 50 | 50 | 291 |
| VP-11 | 1 | -1 | -1 | 100 | 40 | 40 | 77 |
| VP-12 | 1 | -1 | 1 | 100 | 40 | 60 | 134 |
| VP-13 | 1 | 1 | 1 | 100 | 60 | 60 | 61 |
| VP-14 | 1 | 1 | -1 | 100 | 60 | 40 | 56 |
| VP-15 | 0 | 1 | 0 | 80 | 60 | 50 | 89 |
| VP-16 | -1 | 1 | 0 | 60 | 60 | 50 | 84 |
| VP-17 | 0 | 1 | 1 | 80 | 60 | 60 | 78 |
| VP-18 | 0 | 1 | -1 | 80 | 60 | 40 | 72 |
| VP-19 | -1 | 0 | 1 | 60 | 50 | 60 | 392 |
| VP-20 | 0 | -1 | -1 | 80 | 40 | 40 | 249 |
| VP-21 | 0 | -1 | 1 | 80 | 40 | 60 | 218 |
| VP-22 | -1 | 0 | -1 | 60 | 50 | 40 | 361 |
| VP-23 | 1 | 0 | -1 | 100 | 50 | 40 | 72 |
| VP-24 | -1 | -1 | 0 | 60 | 40 | 50 | 215 |
| VP-25 | 1 | 0 | 1 | 100 | 50 | 60 | 81 |
| VP-26 | 1 | -1 | 0 | 100 | 40 | 50 | 89 |
| VP-27 | 1 | 1 | 0 | 100 | 60 | 50 | 74 |

Pfropfpolymerisation von AMPS und HEMA

Tab. 36: Erhaltene *PGs* mit verschiedenen Zeitpunkten der Zugabe von MBAA.

| Probe | Zugabe von MBAA / h | Reaktionszeit / h | m_0 / g | m_1 / g | <i>PG</i> / % |
|---------|---------------------|-------------------|-----------|-----------|---------------|
| AHM-P-1 | – | 3 | 0,1664 | 1,1070 | 565 |
| AHM-P-2 | 0,50 | 1 | 0,1433 | 0,4232 | 195 |
| AHM-P-3 | 0,75 | 1 | 0,1352 | 0,4341 | 245 |
| AHM-P-4 | 1,00 | 3 | 0,1001 | 0,7178 | 617 |
| AHM-P-5 | 1,25 | 3 | 0,1123 | 0,8625 | 668 |
| AHM-P-6 | 1,50 | 3 | 0,1272 | 1,0263 | 707 |
| AHM-P-7 | 1,75 | 3 | 0,1496 | 1,0785 | 621 |
| AHM-P-8 | 2,00 | 3 | 0,1323 | 0,9008 | 581 |

Tab. 37: Daten der EIS der synthetisierten PEMs und Nafion 117.

| Probe | Dicke / mm | Temperatur / °C | Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ |
|------------|------------|-----------------|---|
| AHM-P-7 | 0,210 | 30 | 82,1 |
| | | 40 | 93,3 |
| | | 50 | 108 |
| | | 60 | 121 |
| AH-P-19 | 0,191 | 30 | 45,6 |
| | | 40 | 56,4 |
| | | 50 | 69,5 |
| | | 60 | 81,7 |
| Nafion 117 | 0,200 | 30 | 41,4 |
| | | 40 | 45,3 |
| | | 50 | 49,4 |
| | | 60 | 54,0 |

Synthese von PVDF-g-P(AMPS-co-HEMA) mit Vorbehandlung

Tab. 38: *PGs* auf 150 kGy PVDF-Folien in Abhängigkeit von verschiedener Reaktionszeit mit und ohne Vorbehandlung (RT, 50 Vol.-% DMF).

| Probe | Vorbehandlung / h | Zeit / h | m_0 / g | m_1 / g | <i>PG</i> / % |
|---------|----------------------|-------------|--------------|--------------|------------------|
| AH-P-37 | – | 1 | 0,0547 | 0,1655 | 203 |
| AH-P-38 | – | 2 | 0,0591 | 0,3415 | 478 |
| AH-P-39 | – | 3 | 0,0546 | 0,3368 | 517 |
| AH-P-40 | – | 4 | 0,0639 | 0,4081 | 539 |
| AH-P-41 | 0,5 | 1 | 0,0560 | 0,1402 | 150 |
| AH-P-42 | 0,5 | 2 | 0,0522 | 0,3147 | 503 |
| AH-P-43 | 0,5 | 3 | 0,0493 | 0,3517 | 613 |
| AH-P-44 | 0,5 | 4 | 0,0557 | 0,4550 | 717 |
| AH-P-45 | 1,25 | 1 | 0,0481 | 0,1349 | 181 |
| AH-P-46 | 1,25 | 2 | 0,0548 | 0,3300 | 502 |
| AH-P-47 | 1,25 | 3 | 0,0526 | 0,3725 | 608 |
| AH-P-48 | 1,25 | 4 | 0,0469 | 0,4022 | 758 |
| AH-P-49 | 2 | 1 | 0,0598 | 0,1449 | 142 |
| AH-P-50 | 2 | 2 | 0,0494 | 0,2529 | 412 |
| AH-P-51 | 2 | 3 | 0,0542 | 0,3027 | 459 |
| AH-P-52 | 2 | 4 | 0,0551 | 0,3517 | 538 |

Tab. 39: *PGs* auf 50 kGy PVDF-Folien in Abhängigkeit von verschiedener Reaktionszeit mit und ohne Vorbehandlung (RT, 60 Vol.-% DMF).

| Probe | Vorbehandlung / h | Zeit / h | m_0 / g | m_1 / g | <i>PG</i> / % |
|---------|----------------------|-------------|--------------|--------------|------------------|
| AH-P-53 | – | 1 | 0,0471 | 0,2805 | 496 |
| AH-P-54 | – | 2 | 0,0526 | 0,3286 | 525 |
| AH-P-55 | – | 3 | 0,0549 | 0,3725 | 579 |
| AH-P-56 | – | 4 | 0,0480 | 0,3644 | 659 |
| AH-P-57 | 0,5 | 1 | 0,0513 | 0,1392 | 171 |
| AH-P-58 | 0,5 | 2 | 0,0506 | 0,1950 | 285 |
| AH-P-59 | 0,5 | 3 | 0,0600 | 0,2595 | 333 |
| AH-P-60 | 0,5 | 4 | 0,0590 | 0,2940 | 398 |
| AH-P-61 | 1,25 | 1 | 0,0465 | 0,0877 | 89 |
| AH-P-62 | 1,25 | 2 | 0,0516 | 0,1463 | 171 |

| | | | | | |
|---------|------|---|--------|--------|-----|
| AH-P-63 | 1,25 | 3 | 0,0526 | 0,2052 | 298 |
| AH-P-64 | 1,25 | 4 | 0,0506 | 0,2453 | 385 |
| AH-P-65 | 2 | 1 | 0,0549 | 0,1089 | 98 |
| AH-P-66 | 2 | 2 | 0,0442 | 0,1360 | 208 |
| AH-P-67 | 2 | 3 | 0,0506 | 0,1885 | 273 |
| AH-P-68 | 2 | 4 | 0,0575 | 0,2688 | 368 |

Tab. 40: Massenveränderung der 150 kGy PVDF-Folie in einer DMF/H₂O Lösung mit 60 Vol.-% DMF.

| Nr. | Temperatur / °C | Zeit / h | m_{vor} / g | m_{nach} / g | Massenverlust / % |
|-----|--------------------|-------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|
| 1 | RT | 1 | 0,0993 | 0,0985 | 0,8 |
| 2 | RT | 2 | 0,1035 | 0,1209 | 0,6 |
| 3 | RT | 4 | 0,0929 | 0,0919 | 1,1 |
| 4 | 70 | 1 | 0,0953 | 0,0942 | 1,2 |
| 5 | 70 | 2 | 0,0866 | 0,0856 | 1,2 |
| 6 | 70 | 4 | 0,0783 | 0,0779 | 0,5 |

Tab. 41: Massenveränderung der 50 kGy PVDF-Folie in einer DMF/H₂O Lösung mit 60 Vol.-% DMF

| Nr. | T / °C | DMF: H ₂ O / Vol.-% | Zeit / h | m_{vor} / g | m_{nach} / g | Massenverlust / % |
|-----|-------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|
| 7 | RT | 90: 10 | 0,5 | 0,0584 | 0,0584 | 0 |
| 8 | RT | 90: 10 | 1 | 0,0440 | 0,0438 | 0,4 |
| 9 | RT | 90: 10 | 2 | 0,0466 | 0,0465 | 0,2 |
| 10 | RT | 90: 10 | 4 | 0,0431 | 0,0431 | 0 |
| 11 | 70 | 60: 40 | 0,5 | 0,0485 | 0,0485 | 0 |
| 12 | 70 | 60: 40 | 1 | 0,0502 | 0,0501 | 0,2 |
| 13 | 70 | 60: 40 | 2 | 0,0522 | 0,0521 | 0,2 |
| 14 | 70 | 60: 40 | 4 | 0,0563 | 0,0561 | 0,4 |
| 15 | 70 | 80: 20 | 0,5 | 0,0485 | 0,0484 | 0,2 |
| 16 | 70 | 80: 20 | 1 | 0,0458 | 0,0451 | 1,5 |
| 17 | 70 | 80: 20 | 2 | 0,0392 | 0,039 | 0,5 |
| 18 | 70 | 80: 20 | 4 | 0,0574 | 0,0555 | 3,3 |

Tab. 42: *PGs* der 12 verschiedenen Reaktionsbedingungen mit 1 Stunde Vorhandlung bei RT.

| Nr. | Monomer / mol-% | H ₂ O / mol-% | DMF / mol-% | Dosis / kGy | m_{vor} / g | m_{nach} / g | <i>PG</i> / % |
|-----|--------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| 1 | 8 | 70 | 22 | 100 | 0,0358 | 0,1081 | 302 |
| 2 | 10 | 68 | 22 | 100 | 0,0309 | 0,1326 | 429 |
| 3 | 8 | 80 | 12 | 100 | 0,0332 | 0,1750 | 527 |
| 4 | 10 | 78 | 12 | 100 | 0,0298 | 0,1927 | 647 |
| 5 | 8 | 70 | 22 | 150 | 0,0308 | 0,1079 | 350 |
| 6 | 10 | 68 | 22 | 150 | 0,0365 | 0,1810 | 496 |
| 7 | 8 | 80 | 12 | 150 | 0,0386 | 0,2312 | 599 |
| 8 | 10 | 78 | 12 | 150 | 0,0310 | 0,2080 | 671 |
| 9 | 8 | 70 | 22 | 200 | 0,0265 | 0,1012 | 382 |
| 10 | 10 | 68 | 22 | 200 | 0,0359 | 0,1317 | 509 |
| 11 | 8 | 80 | 12 | 200 | 0,0339 | 0,2307 | 681 |
| 12 | 10 | 78 | 12 | 200 | 0,0357 | 0,2965 | 831 |

Pfropfpolymerisation von AMPS und AA

Tabelle 43: *PGs* und die Leitfähigkeit (50 °C) für 100 kGy ETFE–und PVDF–Folien in Abhängigkeit von verschiedener Reaktionszeit.

| ETFE–System | | | |
|-------------|----------------------|------------------|--|
| Probe | Reaktionszeit / h | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA–E–1 | 0,5 | 16 | 0 |
| AA–E–2 | 1,0 | 24 | 0 |
| AA–E–3 | 1,5 | 93 | 12,0 |
| AA–E–4 | 2,0 | 133 | 17,5 |
| AA–E–5 | 2,5 | 232 | 35,9 |
| AA–E–6 | 3,0 | 405 | 47,7 |
| AA–E–7 | 3,5 | 463 | 48,5 |
| AA–E–8 | 4,0 | 556 | 53,9 |
| AA–E–9 | 4,5 | 716 | 68,2 |
| PVDF–System | | | |
| Probe | Reaktionszeit / h | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA–P–1 | 0,5 | 21 | 0 |

| | | | |
|--------|-----|-----|------|
| AA-P-2 | 1,0 | 68 | 11,3 |
| AA-P-3 | 1,5 | 168 | 32,0 |
| AA-P-4 | 2,0 | 186 | 33,7 |
| AA-P-5 | 2,5 | 232 | 35,8 |
| AA-P-6 | 3,0 | 305 | 40,3 |
| AA-P-7 | 3,5 | 313 | 40,1 |
| AA-P-8 | 4,0 | 356 | 44,1 |
| AA-P-9 | 4,5 | 387 | 51,3 |

Tabelle 44: Kristallinität der Grundfolien.

| Folie | Kristallinität / % |
|---------------------------------------|--------------------|
| ETFE | 0 |
| 100 kGy ETFE | 0 |
| 100 kGy ETFE nach 4 h in 80 °C Wasser | 0 |
| PVDF | 23 |
| 100 kGy PVDF | 22 |
| 100 kGy PVDF nach 4 h in 80 °C Wasser | 22 |

Tabelle 45: *PGs* und die Leitfähigkeit (50 °C) für 100 kGy ETFE- und PVDF-Folien in Abhängigkeit von verschiedener Reaktionstemperatur.

| ETFE-System | | | |
|-------------|--------------------|------------------|--|
| Probe | Temperatur / °C | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA-E-10 | 60 | 267 | 42,9 |
| AA-E-11 | 65 | 411 | 79,8 |
| AA-E-12 | 70 | 703 | 96,2 |
| AA-E-13 | 75 | 853 | 98,2 |
| AA-E-14 | 80 | 1050 | 101 |
| AA-E-15 | 85 | 400 | 48,9 |
| AA-E-16 | 90 | 321 | 46,3 |
| PVDF-System | | | |
| Probe | Temperatur / °C | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA-P-10 | 60 | 419 | 50,6 |
| AA-P-11 | 65 | 431 | 52,2 |
| AA-P-12 | 70 | 530 | 58,2 |
| AA-P-13 | 75 | 545 | 59,3 |

| | | | |
|---------|----|-----|------|
| AA-P-14 | 80 | 550 | 60,3 |
| AA-P-15 | 85 | 282 | 33,7 |
| AA-P-16 | 90 | 223 | 34,5 |

Tab. 46: *PGs* und die Leitfähigkeit (50 °C) für ETFE–und PVDF–Folien in Abhängigkeit von verschiedener Bestrahlungsdosis.

| ETFE–System | | | |
|-------------|----------------------------|------------------|--|
| Probe | Bestrahlungsdosis / kGy | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA-E-17 | 50 | 455 | 41,3 |
| AA-E-18 | 75 | 504 | 50,1 |
| AA-E-19 | 100 | 556 | 53,9 |
| AA-E-20 | 125 | 848 | 64,8 |
| AA-E-21 | 150 | 851 | 66,8 |
| PVDF–System | | | |
| Probe | Bestrahlungsdosis / kGy | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA-P-17 | 50 | 254 | 41,3 |
| AA-P-18 | 75 | 291 | 42,5 |
| AA-P-19 | 100 | 356 | 44,1 |
| AA-P-20 | 125 | 434 | 50,6 |
| AA-P-21 | 150 | 453 | 54,5 |
| AA-P-22 | 200 | 480 | 63,3 |

Tab. 47: *PGs* und die Leitfähigkeit (50 °C) für ETFE–und PVDF–Folien in Abhängigkeit von verschiedenem Monomeranteil.

| ETFE–System | | | |
|-------------|---------------------------|------------------|--|
| Probe | Monomeranteil / Vol.–% | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA-E-22 | 10 | 24 | 0 |
| AA-E-23 | 15 | 329 | 23,0 |
| AA-E-24 | 20 | 556 | 53,9 |
| AA-E-25 | 25 | 1148 | 76,8 |
| AA-E-26 | 30 | 1602 | 114 |
| PVDF–System | | | |

| Probe | Monomeranteil / Vol.-% | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
|---------|---------------------------|------------------|---|
| AA-P-23 | 10 | 28 | 0,3 |
| AA-P-24 | 15 | 310 | 15,5 |
| AA-P-25 | 20 | 356 | 44,1 |
| AA-P-26 | 25 | 953 | 53,9 |
| AA-P-27 | 30 | 1335 | 93,5 |

Tab. 48: *PGs* und die Leitfähigkeit (50 °C) für ETFE–und PVDF–Folien in Abhängigkeit von verschiedenem Monomerverhältnis im Ansatz.

| ETFE–System | | | |
|-------------|--------------------------------|------------------|---|
| Probe | AMPS: AA im Monomer / mol-% | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| AA-E-27 | 0: 100 | 1238 | 3,4 |
| AA-E-28 | 10: 90 | 1452 | 36,1 |
| AA-E-29 | 20: 80 | 1739 | 55,8 |
| AA-E-30 | 30: 70 | 1032 | 61,7 |
| AA-E-31 | 40: 60 | 576 | 53,3 |
| AA-E-32 | 50: 50 | 556 | 53,9 |
| AA-E-33 | 60: 40 | 260 | 42,4 |
| AA-E-34 | 70: 30 | 34 | 0 |
| PVDF–System | | | |
| Probe | AMPS: AA im Monomer / mol-% | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| AA-P-28 | 0: 100 | 946 | 2,2 |
| AA-P-29 | 10: 90 | 970 | 23,2 |
| AA-P-30 | 20: 80 | 901 | 45,3 |
| AA-P-31 | 30: 70 | 495 | 51,6 |
| AA-P-32 | 40: 60 | 456 | 53,4 |
| AA-P-33 | 50: 50 | 356 | 44,1 |
| AA-P-34 | 60: 40 | 200 | 43,4 |
| AA-P-35 | 70: 30 | 31 | 9,7 |

Tab. 49: Copolymerzusammensetzung des Polymers mit verschiedenem Monomerverhältnis im Ansatz.

| ETFE-System | | | |
|-------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------|
| Probe | AMPS: AA im Monomer / mol-% | N-Gehalt / Gew.-% | AMPS im Copolymer / mol-% |
| AA-E-27 | 0: 100 | 0,07 | 0 |
| AA-E-28 | 10: 90 | 0,89 | 5 |
| AA-E-29 | 20: 80 | 1,73 | 11 |
| AA-E-30 | 30: 70 | 2,20 | 16 |
| AA-E-31 | 40: 60 | 2,23 | 18 |
| AA-E-32 | 60: 40 | 2,09 | 21 |
| AA-E-33 | 70: 30 | 0,48 | 12 |
| PVDF-System | | | |
| Probe | AMPS: AA im Monomer / mol-% | N-Gehalt / Gew.-% | AMPS im Copolymer / mol-% |
| AA-P-28 | 0: 100 | 0,06 | 0 |
| AA-P-29 | 10: 90 | 0,77 | 5 |
| AA-P-30 | 20: 80 | 0,27 | 8 |
| AA-P-31 | 30: 70 | 1,83 | 14 |
| AA-P-32 | 40: 60 | 1,98 | 16 |
| AA-P-33 | 60: 40 | 2,43 | 29 |
| AA-P-34 | 70: 30 | 0,93 | 33 |

Tab. 50: *PGs* und die Leitfähigkeit (50 °C) für ETFE- und PVDF-Folien in Abhängigkeit von verschiedenem Zeitpunkt der Zugabe von MBAA.

| ETFE-System | | | |
|-------------|---------------------|---------------|-------------------------------------|
| Probe | Zugabe von MBAA / h | <i>PG</i> / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
| AA-E-35 | 0 | 445 | 50,0 |
| AA-E-36 | 0,5 | 618 | 58,6 |
| AA-E-37 | 1 | 928 | 69,4 |
| AA-E-38 | 1,5 | 826 | 64,1 |
| AA-E-39 | 2 | 797 | 58,2 |
| AA-E-40 | 2,5 | 553 | 56,2 |
| AA-E-41 | 3 | 628 | 59,1 |
| PVDF-System | | | |

| Probe | Zugabe von MBAA / h | PG / % | Leitfähigkeit / mS·cm ⁻¹ |
|---------|------------------------|-----------|--|
| AA-P-36 | 0 | 54 | 20,0 |
| AA-P-37 | 0,5 | 187 | 30,8 |
| AA-P-38 | 1 | 202 | 32,0 |
| AA-P-39 | 1,5 | 270 | 34,0 |
| AA-P-40 | 2 | 546 | 56,2 |
| AA-P-41 | 2,5 | 404 | 45,7 |
| AA-P-42 | 3 | 342 | 40,8 |

Tab. 51: Leitfähigkeiten der PEMs im Temperaturbereich von 30 bis 60 °C.

| Probe | Dicke / mm | Temperatur / °C | Leitfähigkeit / mS·m ⁻¹ |
|--------|---------------|--------------------|---------------------------------------|
| AAE205 | 0,210 | 30 | 41,3 |
| | | 40 | 42,3 |
| | | 50 | 43,4 |
| | | 60 | 49,5 |
| AAE500 | 0,191 | 30 | 69,6 |
| | | 40 | 71,5 |
| | | 50 | 73,3 |
| | | 60 | 80,6 |
| AAP305 | 0,200 | 30 | 39,7 |
| | | 40 | 41,7 |
| | | 50 | 43,0 |
| | | 60 | 46,4 |
| AAP421 | 0,200 | 30 | 44,5 |
| | | 40 | 47,9 |
| | | 50 | 52,7 |
| | | 60 | 56,8 |

6.2 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------|--|
| <i>A</i> | Fläche der Membran [cm ²] |
| Abb. | Abbildung |
| AA | Acrylsäure |
| AFC | alkalische Brennstoffzelle |
| AMPS | 2–Acrylamido–2–methylpropansulfonsäure |
| AN | Acrylnitril |
| APS | 4,4–Diaminodiphenylsulfon |
| BA | Butylacrylat |
| CCM | catalyst coated membrane |
| <i>c</i> _{NaOH} | Konzentration der verwendeten NaOH–Lösung [mol·L ⁻¹] |
| <i>d</i> | Dicke der Membran [mm] |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMFC | Direktmethanol–Brennstoffzelle |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DSC | dynamische Differenzkalorimetrie |
| <i>E</i> | Elastizitätsmodul [N·mm ⁻²] |
| EA | Elementaranalyse |
| EIS | Elektrochemische Impedanz Spektroskopie |
| ETFE | Poly(Ethylen–Tetrafluorethylen) |
| FTIR | Fourier–Transformation–Infrarotspektroskopie |
| GDE | Gasdiffusionselektrode |
| GDE | Gasdiffusionsschicht |
| Gew. | Gewicht |
| GMA | Glycidylmethacrylat |
| HEMA | 2–Hydroxyethyl methacrylat |
| HT–PEMFC | Hochtemperatur–Polymerelektrolytbrennstoffzelle |

| | |
|----------------------|---|
| <i>IEC</i> | Ionenaustauschkapazität [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$] |
| <i>L</i> | Leitfähigkeit [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$] |
| LEZ | Laden– und Entladen Zyklen |
| <i>m</i> | Masse der getrockneten Membran [g] |
| <i>m_o</i> | Gewicht der Membran vor der Copolymerisation [g] |
| <i>m_p</i> | Gewicht der Membran nach der Copolymerisation [g] |
| MAN | Methacrylnitril |
| MBAA | <i>N, N'</i> –Methylenbisacrylamid |
| MCFC | Schmelzkarbonatbrennstoffzelle |
| MEA | Membran–Elektroden–Einheit |
| MMA | Methylmethacrylat |
| MPL | mikroporöse Schicht |
| <i>n</i> | Stoffmenge an gefropftem Monomer [mol] |
| NASA | National Aeronautics and Space Administration |
| NT–PEMFC | Niedertemperatur–Polymerelektrolytbrennstoffzelle |
| PAFC | Phosphorsäurebrennstoffzelle |
| PBI | Polybenzimidazole |
| PEEK | Polyetherehterketon |
| PEM | Polymerelektrolytmembran |
| PEMFC | Polymerelektrolytbrennstoffzelle |
| PFSA | Perfluorsulfonsäure |
| <i>PG</i> | Pfropfgrad [%] |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| PVDF | Polyvinylidenfluorid |
| <i>R</i> | Gesamtwiderstand [Ω] |
| <i>R₀</i> | Widerstand des Geräts ohne Membran [Ω] |
| <i>R_m</i> | Zugfestigkeit [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$] |
| RFB | Redox–Flow–Batterie |

| | |
|---------------|--|
| RT | Raumtemperatur |
| SBA | 2–Sulfobenzoesäureanhydrid |
| SOFC | Festoxidbrennstoffzelle |
| Tab. | Tabelle |
| TAIC | Triallylisocyanurat |
| TGA | Thermogravimetrie |
| V_b | verbrauchte Menge von H_2SO_4 für die Blindprobe ohne die PEM [mL] |
| V_p | verbrauchte Menge von H_2SO_4 für die Probe mit der PEM [mL] |
| Vol. | Volumen |
| Vorbeh. | Vorbehandlung |
| WA | Wasseraufnahme [%] |
| YSZ | Y_2O_3 –stabilized ZrO_2 |
| z.B. | zum Beispiel |
| ε | Bruchdehnung [%] |
| λ | Verbrennungsluftverhältnis |
| σ | spezifische Leitfähigkeit [$mS \cdot cm^{-1}$] |

6.3 Literatur

- [1] S. G. Chalk, J. F. Miller, F. W. Wagner, Challenges for fuel cells in transport applications, *J. Power Sources* 2000, *86*, 40–51.
- [2] D. Chu, R. Jiang, K. Gardner, R. Jacobs, J. Schmidt, T. Quakenbush, J. Stephens, Polymer electrolyte membrane fuel cells for communication applications, *J. Power Sources* 2001, *96*, 174–178.
- [3] A. Tang, S. Ting, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos, Thermal modelling and simulation of the all-vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 2012, *203*, 165–176.
- [4] X. Li, J. Xiong, A. Tang, Y. Qin, J. Liu, C. Yan, Investigation of the use of electrolyte viscosity for online state-of-charge monitoring design in vanadium redox flow battery, *Applied Energy* 2018, *211*, 1050–1059.
- [5] Y. Wang, W. Long, L. Wang, R. Yuan, A. Ignaszak, B. Fang, D. P. Wilkinson, Unlocking the door to highly active ORR catalysts for PEMFC applications: polyhedron-engineered Pt-based nanocrystals, *Energy Environ. Sci.* 2018, *11*, 258–275.
- [6] Z. Saghali, J. Mahmoudimehr, Superiority of a novel conic tubular PEM fuel cell over the conventional cylindrical one, *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, *42*, 28865–28882.
- [7] Z. Rao, C. Zheng, F. Geng, Proton conduction of fuel cell polymer membranes: Molecular dynamics simulation, *Comput. Mater. Sci.* 2018, *142*, 122–128.
- [8] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skylla-Kazacos, Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications, *Electrochim. Acta* 2013, *101*, 27–40.
- [9] J. Li, X. Yuan, S. Liu, Z. He, Z. Zhou, A. Li, A Low-Cost and High-Performance Sulfonated Polyimide Proton-Conductive Membrane for Vanadium Redox Flow/Static Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, *9*, 32643–32651.
- [10] C. F. Schönbein, on the Voltaic Polarization of certain Solids and Fluid Substances, *Philos. Mag. J. Sci.* 1839, *14*, 43–45.
- [11] W. R. Grove, On a gaseous voltaic battery, *Philos. Mag. J. Sci.* 1842, *21*, 417–420.
- [12] J. Larminie, A. L. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Wiley, New York, 2000, pp. 308.
- [13] J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications, Springer, Canada, 2008, pp. 48–50.
- [14] C. Duan, R. J. Kee, H. Zhu, C. Karakaya, Y. Chen, S. Ricote, A. Jarry, E. J. Crumlin, D. Hook, R. Braun, N. P. Sullivan, R. O’Hayre, Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells, *Nature* 2018, *557*, 217–222.
- [15] A. L. Dicks, D. A. J. Rand, Fuel Cell Systems Explained, WILEY, 3. Auflage, Australia, 2018.

- [16] C. Voigt, S. Höller. U. Küter, Brennstoffzellen im Unterricht, Hydrogeit, 3. Auflage, Oberkrämer, 2008, pp. 20–24.
- [17] M. Bredol, A. Szydło, I. Radev, W. Philippi, R. Bartholomäus, V. Peinecke, A. Heinzl, How the colloid chemistry of precursor electrocatalyst dispersions is related to the polymer electrolyte membrane fuel cell performance, *J. Power Sources* 2018, 402, 15–23.
- [18] Y. Nalbant, C. O. Colpan, Y. Devrim, Development of a one-dimensional and semi-empirical model for a high temperature proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, 43, 5939–5950.
- [19] N. Brandon, D. Thompsett, Fuel Cells Compendium, Elsevier, India, 2005, pp. 63.
- [20] E. R. Leite, Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage, Springer, Canada, 2009, pp. 168–169.
- [21] W. Jang, Y. J. Hong, H. Kim, J. Shim, H. Roh, Y. C. Kang, Alkali resistant Ni-loaded yolk-shell catalysts for direct internal reforming in molten carbonate fuel cells, *J. Power Sources* 2017, 352, 1–8.
- [22] J. Milewski, T. Wejrzanowski, K. Fung, Ł. Szablowski, R. Baron, J. Tang, A. Szcześniak, C. Ni, Temperature influence on six layers samaria doped ceria matrix impregnated by lithium/potassium electrolyte for Molten Carbonate Fuel Cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, 43, 474–482.
- [23] L. Daza, C. M. Rangel, J. Baranda, M. T. Casais, M. J. Martínez. J. A. Alonso, *J. Power Sources* 2000, 86, 329–333.
- [24] M. Keijzer, K. Hemmes, J. H. W. De Wit, J. Schoonman, TiCN and metallic coatings for corrosion protection of separator plates in MCFCs, *J. Appl. Electrochem.* 2000, 30, 1421–1431.
- [25] A. Meléndez-Ceballos, S. M. Fernández-Valverde, C. Barrera-Díaz, V. Albin, V. Lair, A. Ringuedé, M. Cassir, TiO₂ protective coating processed by Atomic Layer Deposition for the improvement of MCFC cathode, *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, 38, 13443–13452.
- [26] B. Zhu, Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects, *Int. J. Energy Res.* 2009, 33, 1126–1137.
- [27] S. Hao, C. Wang, T. Liu, Z. Mao, Z. Mao, J. Wang, Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, 42, 29949–29959.
- [28] G. Nurk, R. Küngas, I. Kivi, H. Kurig, V. Grozovski, S. Kallip, E. Lust, Influence of Mesoporosity of the Anode on the Characteristics of Mediumtemperature SOFC Single Cells, *ECS. Trans.* 2007, 7, 1609–1616.
- [29] E. Lust, G. Nurk, I. Kivi, R. Küngas, P. Möller, H. Kurig, S. Kallip, Influence of Cathode Porosity on the Characteristics of Medium-Temperature SOFC Single Cells, *ECS. Trans.* 2008, 12, 293–302.
- [30] C. Njoku, B. O. Omondi, P. Ndungu, Characterisation and Electrochemical Properties of Ce_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Ir_{0.04}Co_{0.06} (CSFIC) Cathode Material for Application in Low Temperature SOFC, *ECS. Trans.* 2015, 68, 903–917.
- [31] T. Kariya, H. Tanaka, T. Hirono, T. Kuse, K. Yanagimoto, K. Uchiyama, M. Henmi, M. Hirose, I. Kimura, K. Suu, H. Funakubo, Development of a novel cell structure for low-temperature SOFC using porous stainless steel support

- combined with hydrogen permeable Pd layer and thin film proton conductor, *J. Alloys Compd.* 2016, *654*, 171–175.
- [32] G. Chen, Y. Luo, W. Sun, H. Liu, Y. Ding, Y. Li, S. Geng, K. Yu, G. Liu, Electrochemical performance of a new structured low temperature SOFC with BZY electrolyte, *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, *43*, 12765–12772.
 - [33] J. Töpler, J. Lehmann, Hydrogen and Fuel Cell Technologie and Market Prespectives, Springer, Deutschland, 2014, pp. 246–248.
 - [34] J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications, Springer, Canada, 2008, pp. 1016–1019.
 - [35] N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo, Y. Sung, Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications, *Nano Today* 2014, *9*, 433–456.
 - [36] S. Basu, Recent Trends in Fuel Cell Science Technology, Springer, India, 2007, pp. 64–66.
 - [37] T. Yoda, H. Uchida, M. Watanabe, Effects of operating potential and temperature on degradation of electrocatalyst layer for PEFCs, *Electrochim. Acta* 2007, *52*, 5997–6005.
 - [38] C. Qin, J. Wang, D. Yang, B. Li, C. Zhang, Proton Exchange Membrane Fuel Cell Reversal: A Review, *Catalysts* 2016, *6*, 197.
 - [39] H. R. Colón-Mercado, B. N. Popov, Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells, *J. Power Sources* 2006, *155*, 253–263.
 - [40] H. Tsuchiya, O. Kobayashi, Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve, *Int. J. Hydrog. Energy* 2004, *29*, 985–990.
 - [41] R. C. Makkus, A. H. H. Janssen, F. A. de Bruijn, R. K. A. M. Mallant, Stainless steel for cost-competitive bipolar plates in PEMFCs, *Fuel Cell Bull.* 2000, *3*, 5–9.
 - [42] R. C. Makkus, A. H. H. Janssen, F. A. de Bruijn, R. K. A. M. Mallant, Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC, *J. Power Sources* 2000, *86*, 274–282.
 - [43] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen, Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells, *J. Power Sources* 2000, *86*, 237–242.
 - [44] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 2000, *30*, 101–105.
 - [45] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *Int. J. Hydrog. Energy* 2005, *30*, 1297–1302.
 - [46] V. Mehta, J. S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources* 2003, *114*, 32–53.
 - [47] E. Middelmann, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, E. de Waal, Bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources* 2003, *118*, 44–46.
 - [48] E. A. Cho, U.-S. Jeon, H. Y. Ha, S. -A. Hong, I.-H. Oh, Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 2004, *125*, 178–182.
 - [49] A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz, Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources* 2004, *131*, 35–40.
 - [50] H. Kuan, C. M. Ma, K. H. Chen, S. Chen, Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell, *J. Power Sources* 2004, *134*, 7–17.

- [51] H. J. Kim, K. Talukdar, M. L. Kabir, S. Choi, Proton-Conducting Polymer Membrane Consisting of Cross-Linked Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) with Nafion® for Fuel Cell Application, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018, 18, 5692–5696.
- [52] R. Souzy, B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 644–687.
- [53] G. Marchand, P. A. Bopp, E. Spohr, Molecular Simulations of Hydrated Proton Exchange Membranes: the Structure, *Z. Naturforsch.* 2013, 68, 101–111.
- [54] C. Zheng, F. Geng, Z. Rao, Proton mobility and thermal conductivities of fuel cell polymer membranes: Molecular dynamics simulation, *Comput. Mater. Sci.* 2017, 132, 55–61.
- [55] A. P. Sunda, A. Verkatnathan, Molecular dynamics simulations of side chain pendants of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 557–569.
- [56] V. Basura, P. D. Beattie, S. Holdcroft, Solid-state electrochemical oxygen reduction at Pt | Nafion® 117 and Pt | BAM3G™ 407 interfaces, *J. Electroanal. Chem.* 1998, 458, 1–5
- [57] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z. Liu, S. Holdcroft, High temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources* 2006, 160, 872–891.
- [58] Z. Shao, H. Xu, M. Li, I. Hsing, Hybrid Nafion–inorganic oxides membrane doped with heteropolyacids for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell, *Solid State Ion.* 2006, 177, 779–785.
- [59] M. Song, X. Lu, Z. Li, G. Liu, X. Yin, Y. Wang, Compatible ionic crosslinking composite membranes based on SPEEK and PBI for high temperature proton exchange membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* 2016, 41, 12069–12081.
- [60] L. Wang, Z. Liu, J. Ni, M. Xu, C. Pan, D. Wang, D. Liu, L. Wang, Preparation and investigation of block polybenzimidazole membranes with high battery performance and low phosphoric acid doping for use in high-temperature fuel cells, *J. Membr. Sci.* 2019, 572, 350–357.
- [61] Q. Li, R. He, J. Gao, J. O. Jensen, N.J. Bjerrum, The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C, *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, A1599–A1605.
- [62] Y. Cheng, J. Zhang, S. Lu, H. Kuang, J. Bradley, R. De Marco, D. Aili, Q. Li, C. Q. Cui, S. P. Jiang, High CO tolerance of new SiO₂ doped phosphoric acid/polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cells at high temperatures of 200–250 °C, *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, 43, 22487–22499.
- [63] N. Nakaschima, Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches, Springer, Japan, 2019, pp. 46–47.
- [64] T. F. Fuller, M. Perry, C. Reiser, Applying the lessons learned from PAFC to PEM fuel cells, *ECS Trans.* 2006, 1, 337–344.
- [65] S. Srinivasan, Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, Springer, 2006, United States of America, pp. 442–443.
- [66] P. Ferreira-Aparicio, A. M. Chaparro, Portable Hydrogen Energy Systems Fuel Cells and Storage Fundamentals and Applications, Academic Press, 2018, United Kingdom, pp. 177–185.

- [67] P. Hauschildt, Fuel Cells for type 212 A submarines, *GWF* 2008, *149*, 31–35.
- [68] News, AeroVironment flies world's first hydrogen powered plane, *Fuel Cell Bull.* 2005, *2005*, 2–3.
- [69] G. Friedlmeier, J. Friedrich, F. Panik, Test Experiences with the DaimlerChrysler Fuel Cell Electric Vehicle NECAR 4, *Fuel Cell* 2002, *1*, 92–96.
- [70] N. H. Behling, Fuel Cells current technology challenges and future research needs, Elsevier, 2013, Great Britain, pp. 515.
- [71] T. Yoshida, K. Kojima, Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society, *Electrochem. Soc. Interface* 2015, *24*, 45–49.
- [72] Q. Huang, Q. Wang, Next-Generation, High-Energy-Density Redox Flow Batteries, *ChemPlusChem* 2014, *80*, 312–322.
- [73] W. Kangro, Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie, German Patent 914261, 1949.
- [74] W. Kangro, H. Pieper, Zur frage der speicherung von elektrischer energie in flüssigkeiten, *Electrochim. Acta* 1962, *7*, 435–448.
- [75] G. L. Soloveichik, Flow Batteries: Current Status and Trends, *Chem. Rev.* 2015, *115*, 11533–11558.
- [76] E. Sum, M. Skyllas–Kazacos, A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications, *J. Power Sources* 1985, *15*, 179–190.
- [77] E. Sum, M. Rychcik, M. Skyllas–Kazacos, Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half–cell of a redox battery, *J. Power Sources* 1985, *16*, 85–95.
- [78] M. Rychcik, M. Skyllas–Kazacos, Characteristics of a new all–vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 1988, *22*, 59–67.
- [79] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications, *Energy Environ. Sci.* 2011, *4*, 1147–1160.
- [80] M. Kazacos, M. Cheng, M. Skyllas–Kazacos, Vanadium redox cell electrolyte optimization Studies, *J. Appl. Electrochem.* 1990, *20*, 463–467.
- [81] M. Skyllas–Kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, M. Kazacos, Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery, *J. Power Sources* 1991, *35*, 399–404.
- [82] S. Zhong, M. Skyllas–Kazacos, Electrochemical behaviour of vanadium(V)/vanadium(IV) redox couple at graphite electrodes, *J. Power Sources* 1992, *39*, 1–9.
- [83] H. Prifti, A. Parasuraman, S. Winardi, T. M. Lim, M. Skyllas–Kazacos, Membranes for Redox Flow Battery Applications, *Membranes* 2012, *2*, 275–306.
- [84] M. Skyllas–Kazacos, C. Menictas, M. Kazacos, Thermal Stability of Concentrated V(V) Electrolytes in the Vanadium Redox Cell, *J. Electrochem. Soc.* 1996, *143*, L86–L88.
- [85] M. Skyllas–Kazacos, C. Peng, M. Cheng, Evaluation of Precipitation Inhibitors for Supersaturated Vanadyl Electrolytes for the Vanadium Redox Battery, *Electrochem. Solid State Lett.* 1999, *2*, 121–122.

- [86] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies, *J. Power Sources* 2009, *189*, 1212–1219.
- [87] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries, *Int. J. Energy. Res.* 2010, *34*, 182–189.
- [88] N. Tokudu, T. Kanno, T. Hara, T. Shigematsu, Y. Tsutsui, A. Ikeuchi, T. Itou, T. Kumamoto, *SEI Technical Review* 2000, *50*, 88–94.
- [89] Vehikel-Mechanismus, ein neues Modell zur Deutung der Leitfähigkeit schneller Protonenleiter, *Angew. Chem.* 1982, *94*, 224–225.
- [90] T. J. Peckham, S. Holdcroft, Structure–Morphology–Property Relationships of Non–Perfluorinated Proton–Conducting Membranes, *Adv. Mater.* 2010, *22*, 4667–4690.
- [91] L. Bernard, A. Fitch, A. F. Wright, B. E. F. Fender, A. T. Howe, Mechanisms of hydrogen diffusion and conduction in $\text{DUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ as inferred from neutron diffraction evidence, *Solid State Ion.* 1981, *5*, 459–462.
- [92] L. Ding, X. Song, L. Wang, Z. Zhao, G. He, Preparation of dense polybenzimidazole proton exchange membranes with different basicity and flexibility for vanadium redox flow battery applications, *Electrochim. Acta* 2018, *292*, 10–19.
- [93] Z. Zuo, Y. Fu, A. Manthiram, Novel Blend Membranes Based on Acid–Base Interactions for Fuel Cells, *Polymers* 2012, *4*, 1627–1644.
- [94] S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai, Experimental Elucidation of Proton Conducting Mechanism in a Polymer Electrolyte Membrane of Fuel Cell by Nuclei Labeling MRI, *ECS Transaction* 2006, *3*, 91–96.
- [95] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity, *J. Electrochem. Soc.* 2005, *152*, E123–E130.
- [96] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane, *J. Electroanal. Chem.* 2001, *502*, 1–14.
- [97] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, S. Walbran, Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes, *J. Phys. Chem. B* 2001, *105*, 3646–3662.
- [98] S. M. J. Zaidi, T. Matsuura, *Polymer Membranes for Fuel Cells*, Springer, US, 2009, pp. 10–11.
- [99] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, D. You, C. Sun, Y. Zhang, Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery, *J. Membr. Sci.* 2008, *325*, 553–558.
- [100] X. Zhu, J. Huang, C. Jin, S. Zhang, S. Li, B. Jiang, F. Sun, Highly Proton Conductive sPPEK /SSi–GO Composite Membranes for Proton Exchange Membranes Fuel Cells, *ECS Trans.* 2017, *77*, 37–45.
- [101] Q. Huang, Y. Cheng, S. Zhang, H. Liu, H. Liao, Blend proton exchange membranes with high performance based on sulfonated poly(arylene ether phosphine oxide)s and poly(vinylidene fluoride), *J. Mater. Sci.* 2019, *54*, 5176–5186.

- [102] M. D. Lutful Kabir, H. J. Kim, S. Choi, Highly Proton Conductive Zn(II)–Based Metal–Organic Framework/Nafion® Composite Membrane for Fuel Cell Application, *Sci. Adv. Mater.* 2018, *10*, 1630–1635.
- [103] L. Ding, X. Song, L. Wang, Z. Zhao, Enhancing proton conductivity of polybenzimidazole membranes by introducing sulfonate for vanadium redox flow batteries applications, *J. Membr. Sci.* 2019, *578*, 126–135.
- [104] Y. Quan, G. Wang, A. Li, X. Wei, F. Li, J. Zhang, J. Chen, R. Wang, Novel sulfonated poly(ether ether ketone)/triphenylamine hybrid membrane for vanadium redox flow battery applications, *RSC Adv.* 2019, *9*, 3838–3846.
- [105] X. Yang, L. Zhao, X. Sui, L. Meng, Z. Wang, Phosphotungstic acid immobilized nanofibers–Nafion composite membrane with low vanadium permeability and high selectivity for vanadium redox flow battery, *J. Colloid Interface Sci.* 2019, *542*, 177–186.
- [106] H. Cho, H. M. Krieg, J. A. Kerres, Application of Novel Anion–Exchange Blend Membranes (AEBMs) to Vanadium Redox Flow Batteries, *membranes* 2018, *8*, 33.
- [107] D. Kim, M. Kang, Pore–filled Anion–exchange Membranes with High Fixed Ion Concentration for All–vanadium Redox Flow Battery Applications, *Chem. Lett.* 2018, *47*, 1420–1423.
- [108] G. Shukla, V. K. Shahi, Amine functionalized graphene oxide containing C16 chain grafted with poly(ether sulfone) by DABCO coupling: Anion exchange membrane for vanadium redox flow battery, *J. Membr. Sci.* 2019, *575*, 109–117.
- [109] S. Zhang, X. Zhu, C. Jin, Development of high–performance anion exchange membrane fuel cell using poly(isatin biphenylene) with flexible heterocycle quaternary ammonium cations, *J. Mater. Chem. A* 2019, *7*, 6883–6893.
- [110] E. B. Trigg, T. W. Gaines, M. Maréchal, D. E. Moed, P. Rannou, K. B. Wagener, M. J. Stevens, K. I. Winey, Self–assembled highly ordered acid layers in precisely sulfonated polyethylene produce efficient proton transport, *Nat. Mater.* 2018, *17*, 725–731.
- [111] E. A. Karpushkin, M. M. Klimenko, N. A. Gvozdik, K. J. Stevenson, V. G. Sergeyev, Polyacrylonitrile–Based Membranes for Aqueous Redox–Flow Batteries, *ECS Trans.* 2017, *77*, 163–171.
- [112] B. Schwenzer, J. Zhang, S. Kim, L. Li, J. Liu, Z. Yang, Membrane Development for Vanadium Redox Flow Batteries, *ChemSusChem* 2011, *4*, 1388–1406.
- [113] E. I. du Pont de Nemours and Company, CF₂=CFCF₂CF₂SO₂F and Related Fluorocarbon Vinyl Compounds, CA Patent 883324, 1971.
- [114] E. I. du Pont de Nemours and Company, Sulfo derivatives of perfluorovinyl ether monomers, US Patent 3282875, 1966.
- [115] E. I. du Pont de Nemours and Company, Fluorocarbon sulfonyl fluorides, US Patent 3041317, 1962.
- [116] M. Y. Kariduraganavar, R. K. Nagarale, A. A. Kittur, S. S. Kulkarni, Ion–exchange membranes" preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications, *Desalination* 2006, *197*, 225–246.
- [117] S. Eckroad, *Vanadium Redox Flow Batteries: An In–Depth Analysis*, EPRI, Palo Alto, US, 2007, 1014826.
- [118] M. Jung, W. Lee, N. N. Krishnan, S. Kim, G. Gupta, L. Komsiyiska, C. Harms,

- Y. Kwon, D. Henkensmeier, Porous–Nafion/PBI composite membranes and Nafion/PBI blend membranes for vanadium redox flow batteries, *Appl. Surf. Sci.* 2018, 450, 301–311.
- [119] X. Lin, Q. Sun, H. Yadegari, X. Yang, Y. Zhao, C. Wang, J. Liang, A. Koo, R. Li, X. Sun, On the Cycling Performance of Na–O₂ Cells: Revealing the Impact of the Superoxide Crossover toward the Metallic Na Electrode, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1801904.
- [120] L. Zeng, T. S. Zhao, L. Wie, H. R. Jiang, M. C. Wu, Anion exchange membranes for aqueous acid–based redox flow batteries: Current status and challenges, *Appl. Energ.* 2019, 233–234, 622–643.
- [121] X. Ke, M. Drache, U. Gohs, U. Kunz, S. Beuermann, Preparation of Polymer Electrolyte Membranes via Radiation–Induced Graft Copolymerization on Poly(ethylene–alt–tetrafluoroethylene) (ETFE) Using the Crosslinker *N,N'*–Methylenebis(acrylamide), *Membranes* 2018, 8, 102.
- [122] J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen, Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 2007, 166, 531–536.
- [123] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian, Y. Zhai, Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications, *J. Membr. Sci.* 2008, 311, 98–103.
- [124] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, An electron–beam–grafted ETFE alkaline anion–exchange membrane in metal–cation–free solid–state alkaline fuel cells, *Electromchem. Commun.* 2006, 8, 839–843.
- [125] T. T. Duy, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Katsumura, Y. Maekawa, Poly(ethylene–co–tetrafluoroethylene) (ETFE)–based graft–type polymer electrolyte membranes with different ion exchange capacities: Relative humidity dependence for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 2013, 447, 19–25.
- [126] B. N. Kim, D. H. Lee, D. H. Han, Characteristics of Fuel Cell Membranes Prepared by EB Radiation Grafting onto FEP with Styrene Derivatives, Styrene and 2–Methylstyrene, *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155, B680–B685.
- [127] K. Gao, X. Hu, T. Yi, C. Dai, PE–g–MMA polymer electrolyte membrane for lithium polymer battery, *Electrochim. Acta* 2006, 52, 443–449.
- [128] H. –S. Woo, J. –M. Song, S. –Y. Lee, D. H. Cho, J. –Y. Sohn, Y. M. Lee, J. –H. Choi, J. Shin, EB-crosslinked Polymer Electrolyte Membranes Based on Highly Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Poly(vinylidene fluoride)/Triallyl Isocyanurate, *Fuel Cells* 2015, 15, 781–789.
- [129] B. Jaleh, N. Gavary, P. Fakhri, N. Muensit, S. M. Taheri, Characteristics of PVDF Membranes Irradiated by Electron Beam, *membranes* 2015, 5, 1–10.
- [130] R. Espiritu, M. Mamlouk, K. Scott, Study on the effect of the degree of grafting on the performance of polyethylene–based anion exchange membrane for fuel cell application, *Int. J. Hydrog. Energy* 2016, 41, 1120–1133.
- [131] R. Benavides, R. Urbano, D. Morales–Acosta, M. E. Martínez–Pardo, H. Carrasco, Gamma irradiation of polystyrene–co–acrylic acid copolymers to use them as membranes in fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 2017, 42, 30417–30422.
- [132] E. Lee, Q. Meng, J. Shin, Y. Lee, Preparation and characterization of crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes using 4–vinylbenzyl chloride via electron beam irradiation and subsequent Friedel–Craft reaction, *Macromol. Res.* 2014, 26, 1090–1095.

- [133] S. Lai, J. Park, S. Cho, M. Tsai, H. Lim, K. Chen, Mechanical property enhancement of ultra-thin PBI membrane by electron beam irradiation for PEM fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy* 2016, *41*, 9556–9562.
- [134] K. Jetsrisuparb, S. Balog, C. Bas, L. Perrin, A. Wokaun, L. Gubler, Proton conducting membranes prepared by radiation grafting of styrene and various comonomers, *Eur. Polym. J.* 2014, *53*, 75–89.
- [135] V. Sproll, T. J. Schmidt, L. Gubler, Effect of glycidyl methacrylate (GMA) incorporation on water uptake and conductivity of proton exchange membranes, *Radiat. Phys. Chem.* 2018, *144*, 276–279.
- [136] O. Nibel, T. Rojek, T. J. Schmidt, L. Gubler, Amphoteric Ion-Exchange Membranes with Significantly Improved Vanadium Barrier Properties for All-Vanadium Redox Flow Batteries, *ChemSuschem*, 2017, *10*, 2767–2777.
- [137] O. Nibel, T. J. Schmidt, L. Gubler, Bifunctional Ion-Conducting Polymer Electrolyte for the Vanadium Redox Flow Battery with High Selectivity, *J. Elektrochem. Soc.* 2016, *163*, A2563–A2570.
- [138] D. Riedel, Einsatz strahlungsinduzierter Pfropfpolymerelektrolytmembranen in Nieder-/Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzelle, *Dissertation*, TU Clausthal, 2011.
- [139] T. Glück, Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten – Synthese von Polymerelektrolytmembranen für PEM-Brennstoffzellen, *Dissertation*, TU Clausthal, 2010.
- [140] R. Qiu, Synthese und Protonenleitfähigkeit von Polymerelektrolytmembranen hergestellt durch strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation, *Dissertation*, TU Clausthal, 2011.
- [141] X. Li, M. Drache, X. Ke, U. Gohs, S. Beuermann, Fuel Cell Application of High Temperature Polymer Electrolyte Membranes Obtained by Graft Copolymerization of Acrylic Acid and 2-Hydroxyethylmethacrylate on ETFE Backbone Material, *Macromol. Mater Eng.* 2016, *31*, 56–64.
- [142] M. Böhme, Synthese und Charakterisierung von Protonenaustauschmembranen durch strahlungsinduziertes Pfropfen auf Basis von Sulfon-, Phosphor- und Phosphonsäure, *Dissertation*, TU Clausthal, 2005.
- [143] B. Schrader, P. Rademacher, Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie, Walter de Gruyter, 3. Auflage, Berlin, 2009. pp. 215–218.
- [144] X. Li, Synthese und Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt-Membranen für die Anwendung in Brennstoffzellen und Vanadium-Redox-Flow-Batterien, *Dissertation*, TU Clausthal, 2016.
- [145] B. Schrader, P. Rademacher, Kurzes Lehrbuch der Organischen Chemie, Walter de Gruyter, 3. Auflage, Berlin, 2009. pp. 215–218.
- [146] X. Li, A. R. dos Santos, M. Drache, X. Ke, U. Gohs, T. Turek, M. Becker, U. Kunz, S. Beuermann, Polymer electrolyte membranes prepared by pre-irradiation induced graft copolymerization on ETFE for vanadium redox flow battery applications, *J. Membr. Sci.* 2017, *524*, 419–427.
- [147] A. Willmes, Taschenbuch Chemische Substanzen, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt, 2007, pp. 719–720.
- [148] G. Schmidt-Naake, Polymer-Säure-Komposite auf Basis strahlungsinduzierter Pfropfpolymerisation für Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen, *Chem. Ing. Technol.* 2009, *81*, 599–609.

- [149] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski, High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)–A review, *J. Power Sources* 2013, *231*, 264–278.
- [150] G. Nikolic, S. Zlatkovic, M. Cakic, S. Cakic, C. Lacnjevac, Z. Rajic, Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts, *Sensors* 2010, *10*, 684–696.
- [151] T. Lück, Darstellung von Polymerelektrolytmembranen mittels Pfropfcopolymerisation unter Verwendung des Vernetzers *N,N'*-Methylenbisacrylamid, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, 2016.
- [152] M. Santander-Borrego, D. W. Green, T. V. Chirila, A. K. Whittaker, I. Blakey, Click functionalization of methacrylate-based hydrogels and their cellular response, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2014, *52*, 1781–1789.
- [153] G. Zukowska, J. Williams, J. R. Stevens, K. R. Jeffrey, A. Lewera, P. J. Kulesza, The application of acrylic monomers with acidic groups to the synthesis of proton-conducting polymer gels, *Solid State Ionics* 2004, *167*, 123–130.
- [154] H. Kye, Y. G. Koh, Y. Kim, S. G. Han, H. Lee, W. Lee, Tunable Temperature Response of a Thermochromic Photonic Gel Sensor Containing *N*-Isopropylacrylamide and 4-Acryloylmorpholine, *Sensors* 2017, *17*, 1398.
- [155] A. D. Drozdov, C.-G. Sanporean, J. de C. Christiansen, Mechanical response of HEMA gel under cyclic deformation: Viscoplasticity and swelling-induced recovery, *Int. J. Solids Struct.* 2015, *52*, 220–234.
- [156] S. Beuermann, M. Buback, Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments, *Prog. Polym. Sci.* 2002, *27*, 191–254.
- [157] Y. Zhang, Synthese von Polymerelektrolytmembranen ohne zusätzlichen Sulfonierungsschritt durch Graftcopolymerisation mit Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, *Masterarbeit*, TU Clausthal, 2019.
- [158] M. Yamabe, K. Akiyama, Y. Akatsuka, M. Kato, Novel phosphonated perfluorocarbon polymers, *Eur. Polym. J.* 2000, *36*, 1035–1041.
- [159] J. Song, S. Lee, H. Woo, J. Sohn, J. Shin, Thermal Behavior of Poly(vinylbenzyl chloride)-Grafted Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) Films, *J. Polym. Sci. B.* 2014, *52*, 517–525.
- [160] S. A. Gürsel, J. Schneider, H. B. Youcef, A. Wokaun, G. G. Scherer, Thermal Properties of Proton-Conducting Radiation-Grafted Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, *108*, 3577–3585.
- [161] Nafion N115, N117, N1110, Ion Exchange Materials, Extrusion Cast Membranes. Product Bulletin P-12, Chemours, 2016.